

SÉRIE A, n° 347

N° D'ORDRE :

371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(MENTION SCIENCES)

PAR

Jacques LEFOL

Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — SUR L'HYDRATATION DES ALUMINATES, DES SELS DOUBLES,
DU SILICATE ET DU SULFATE DE CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1937** devant la Commission d'examen.

- 6 JUIL 1937

MM. P. PASCAL.....	<i>Président.</i>
M. GUICHARD....	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS.....	

SENS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

1, RUE DE LA BERTAUCHE, 1

1937

SÉRIE A, N° 347

N° D'ORDRE :

371

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(MENTION SCIENCES)

PAR

Jacques LEFOL

Ingénieur-Chimiste I. C. P.
Licencié ès Sciences

1^{re} THÈSE. — SUR L'HYDRATATION DES ALUMINATES, DES SELS DOUBLES,
DU SILICATE ET DU SULFATE DE CALCIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1937** devant la Commission d'examen.

-6 JUIL 1937

MM. P. PASCAL.....	<i>Président.</i>
M. GUICHARD.....	} <i>Examineurs.</i>
E. DARMOIS.....	

SENS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

1, RUE DE LA BERTAUCHE, 1

—
1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires	H. LEBESGUE.	GUILLET.	LESPIEAU.
	A. FERNBACH.	PÉCHARD.	MARCHIS.
	A. LEDUC.	FREUNDLER.	VESSIOT.
	Emile PICARD.	AUGER.	PORTIER.
	Rémy PERRIER.	BLAISE.	MOLLIARD.
	Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY.....	T	Physiologie comparée.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (évolution des êtres organisés.	F. PICARD.....		Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Ch. JACOB.....	T	Géologie.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	P. PASCAL.....	T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LECAS.	T	Chimie organique.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	FOCH.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	PAUTHENIER.....		Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	P. JOB.....		Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....		Physique du Globe.
P. WINTREBERT.....	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....		Zoologie.
L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.	VILLEY.....		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	BOHN.....		Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	T	Physiologie végétale.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	GARNIER.....	T	Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY.....	T	Pétrographie.	PÈRES.....		Mécanique des fluides.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....		Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....		Physique.	G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
E. DARMOIS.....		Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	GAULT.....		Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	CROZE.....		Recherches physiques.
L. DUROYER.....		Optique appliquée.	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND.....	T	Botanique.	LANQUINE.....		Géologie.
M. JAVILLIER.....		Chimie biologique.	VALIRON.....		Mathématiques générales.
L. JOLEAUD.....		Paléontologie.	BARRADÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT.....		Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN.....		Théories physiques.
			VAVON.....		Chimie organique.
			G. DARMOIS.....		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MON MAITRE

Monsieur RENÉ DUBRISAY

Professeur à l'Ecole Polytechnique
et au Conservatoire National des Arts et Métiers.

*Hommages
de ma profonde gratitude.*

A Monsieur HENRI LAFUMA
Chargé de Cours
au Conservatoire National des Arts et Métiers.

*Hommages respectueux
et reconnaissants.*

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

J'ai exécuté ce travail au Laboratoire de Chimie générale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la direction de M. R. Dubrisay.

Mon souvenir se porte, vers feu Henry Le Chatelier auprès duquel j'ai toujours trouvé la plus généreuse bienveillance. Il m'a fait l'honneur de communiquer plusieurs de mes résultats à l'Académie des Sciences.

Je suis satisfait d'exprimer à M. R. Dubrisay toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer avec un dévouement inlassable.

Je prie M. H. Lafuma, qui m'a donné le sujet de ce travail et qui m'a dirigé dans cette question si complexe des aluminates de calcium, d'agréer toute ma gratitude pour son appui éclairé.

Je dois des remerciements à M. M. Guichard, Professeur à la Sorbonne, dont les critiques et les renseignements scientifiques sur mon étude m'ont fait préciser certains points délicats.

Je ne saurais, enfin, oublier, de mentionner ici le nom de M. G. Urbain, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne qui m'a permis d'abuser, de la complaisance et de la compétence de M. Champetier, Chargé de Recherches à la Faculté des Sciences, dans l'établissement d'un certain nombre de diagrammes aux rayons X.

PREMIÈRE THÈSE

SUR L'HYDRATATION DES ALUMINATES, DES SELS DOUBLES, DU SILICATE ET DU SULFATE DE CALCIUM.

INTRODUCTION

L'hydratation des aluminates, des sels doubles, du silicate et du sulfate de calcium a fait l'objet de travaux intéressants dont les résultats ont déjà permis, et permettront certainement, plus encore dans l'avenir, l'étude physico-chimique de la prise des ciments.

A la suite de ces travaux, il semble que l'on puisse admettre aujourd'hui l'existence :

1° de l'alumine hydratée : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot n\text{H}^2\text{O}$;

2° de la chaux hydratée : $\text{Ca}(\text{OH})^2$;

3° des aluminates hexagonaux :



Liste pouvant se compléter par deux séries de sels doubles de calcium hexagonaux correspondant à l'un des deux types suivants :



4° d'un aluminate tricalcique cubique : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$

5° du silicate monocalcique : $\text{SiO}^2 \cdot \text{CaO} \cdot n\text{H}^2\text{O}$

6° du sulfate de calcium : $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot n\text{H}^2\text{O}$

Si, le plus souvent, il y a entre les auteurs, accord sur la formule de la partie anhydre de tous ces composés, par contre, des appréciations assez variables se manifestent entre eux, quant à l'indication du nombre de molécules d'eau, pour un même aluminat ou silicat de calcium.

Cette constatation laisse supposer l'existence de *plusieurs hydrates* pour un même aluminat ou un même silicat de calcium pour lesquels l'eau d'hydratation paraît *plus ou moins solidement fixée au reste de la molécule*; phénomène curieux et intéressant qui, du point de vue théorique, mérite d'être étudié pour en tirer toutes les conséquences pratiques.

Et cependant (*) à part Lafuma (1), Forsen (2), Mylius (3), Salmoni (4) nombreux sont les auteurs qui n'ont pas songé à orienter leurs travaux vers la recherche de tous les hydrates des sels cités précédemment, et sur leurs constitutions.

C'est précisément ce cas tout particulier, que nous nous sommes proposé de mettre au point.

Pratiquement la solution du problème envisagé doit permettre d'expliquer la tenue des ciments durcis, soit au feu, soit dans des milieux de tensions de vapeur d'eau variables.

Déjà les travaux récents, théoriques et expérimentaux de Freyssinet (5) ont révélé l'influence considérable de l'état hygrométrique sur les bétons.

*
**

Avant d'aborder l'exposé de nos travaux, il est utile de noter à l'aide d'exemples précis, fournis par des corps bien déterminés, ce qu'on entend par *sels hydratés*.

L'eau, renfermée dans certains sels, dits hydratés, ne joue pas toujours le même rôle et n'est pas liée à la molécule de sel anhydre, chaque fois, avec la même force; il est des cas où son existence peut se manifester par ses propriétés physiques il y a, alors, *juxtaposition* avec la partie anhydre; dans d'autres cas, on ne peut déceler sa présence que par

(*) Voir l'index bibliographique à la fin du mémoire.

la décomposition du sel (particulièrement par la chaleur), il y a alors *combinaison* avec la partie anhydre.

Les diverses variétés d'eau ont fait l'objet de nombreuses classifications, nous adopterons celle que M. Lafuma propose dans son cours.

1^o *Eau d'interposition*. — C'est l'eau retenue mécaniquement entre les cristaux anhydres de ClNa . Elle peut être chassée par un chauffage très doux.

2^o *Eau d'adsorption*. — Elle est retenue à la surface de la matière extrêmement divisée, elle n'intervient nullement dans la constitution physique et chimique.

C'est le cas des hydrogels qui sont constitués par un amas de grains amorphes ou micro-cristallins maintenant superficiellement de l'eau et formant alors une pâte de consistance gélatineuse.

La quantité d'eau retenue par un semblable système dépend, à la fois, de la température et de l'état hygrométrique du milieu en contact; par suite inversement, la tension de vapeur d'eau émise ne dépend pas uniquement de la température à laquelle le corps est porté, mais aussi de la teneur en eau.

Après dessiccation complète d'une substance renfermant de l'eau d'adsorption, il n'y a réversibilité parfaite qu'en cas certain d'adsorption, il n'en est pas de même en retournant à l'hydrogel. *La loi des phases est ici délicate à appliquer.*

3^o *Eau zéolitique*. — Cette eau rencontrée dans les *zéolites* ou *silico-aluminates de calcium, de baryum, de strontium, de potassium ou de sodium hydratés* présente, à certains points de vue, les mêmes caractéristiques que l'eau d'adsorption, mais les corps, sur lesquels elle est fixée, sont *reconnus parfaitement cristallisés*.

On peut déshydrater, au moins partiellement, les zéolites sans qu'à aucun moment on n'observe de variation brusque dans la forme cristalline ou dans les propriétés optiques des cristaux. C'est un phénomène continu.

La réversibilité est parfaite. En milieu humide, ces corps reprennent progressivement de l'eau et reviennent à leur état primitif.

Comme pour l'eau d'adsorption la tension de vapeur des zéolites dépend de la proportion d'eau dans le solide ou inversement pour une même température; mais il y a réversibilité. *On est en droit d'appliquer la loi des phases.*

Le système est *divariant*.

Comme il n'existe que deux constituants indépendants, il faut qu'il y ait deux phases, dont l'une est gazeuse. Ainsi la phase solide, qui n'est autre que la zéolite, est composée *d'une solution solide dans laquelle l'eau est intimement mélangée à un silico-aluminate anhydre.*

Cette hypothèse est, du reste, admise aujourd'hui par les auteurs qui ont étudié la question des zéolites.

4° *Eau d'hydratation.* — L'eau fait partie de la structure cristalline du sel, elle est ainsi *une eau de cristallisation.*

Son élimination détruit l'édifice cristallin du sel qui tombe en poussière, comme le sulfate ou le carbonate de sodium, ou se transforme en une masse poreuse ou opaque comme le gypse.

Cette eau, qu'elle ait été perdue dans l'air sec ou sous l'action de la chaleur, est toujours reprise par le sel dans l'air humide, avec plus ou moins de difficulté suivant les corps, comme nous le constaterons plus loin au cours de cette étude.

Le phénomène étant réversible on peut lui appliquer les lois de l'équilibre chimique. Il obéit à la loi des tensions fixes de dissociation : *à une température donnée, la décomposition s'arrête dès que la tension de vapeur a atteint une valeur déterminée dans l'atmosphère ambiante.* C'est donc un système univariant, il y a cette fois deux phases solides lors de la déshydratation : une est constituée par un hydrate déterminé du sel, l'autre par un hydrate défini de degré inférieur ou par le sel anhydre.

Arkel et Fritzius (6) ont étudié les spectres d'absorption

des sels hydratés aux rayons infra-rouges. Avec le gypse, par exemple, ils ont constaté que le spectre infra-rouge renfermait, à la fois, les *bandes de l'anhydrite et celles de l'eau*. La déshydratation rend les bandes de l'eau moins intenses et peut même les faire disparaître tandis que les bandes de l'anhydrite subsistent.

Cette constatation permet de conclure que l'eau d'hydratation, bien que chimiquement liée au sel anhydre — car il y a toujours proportions définies et multiples entre eux — est retenue accrochée sur ce sel à l'état de molécules entières.

Cette eau d'hydratation entre moins dans la structure intime du sel hydraté que *l'eau de constitution* que nous allons décrire.

5° *Eau de constitution*. — Parfois on ne peut faire disparaître l'eau sans modifier complètement les propriétés et même la composition du sel.

Envisageons plusieurs cas et expliquons-les par des exemples :

1° La kaolinite $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ perd son eau vers 500°. Au moment de la déshydratation, la molécule de kaolinite se décompose en alumine et silice libres, comme des expériences, réalisées par divers auteurs semblent le prouver. Il n'y aurait pas de silicate anhydre correspondant.

Le phosphate disodique, qui peut s'écrire : $\text{P}_2\text{O}_5.2\text{Na}_2\text{O}.\text{H}_2\text{O}$ perd $1\text{H}_2\text{O}$ quand il est calciné, et change alors de propriétés chimiques.

Il faut signaler que les phénomènes observés sur les deux corps qui viennent d'être mentionnés *ne sont pas réversibles*.

L'eau de constitution paraît ici remplacer une molécule de base. Le Chatelier a proposé de lui donner le nom d'*eau basique*. Nous ne sommes pas en présence d'eau d'hydratation, mais d'*hydroxydes irréversibles*.

2° La chaux hydratée semble, *a priori*, renfermer de l'eau d'hydratation car le phénomène de déshydratation est *réversible*, la chaux vive reprend facilement de l'eau pour donner

$\text{CaO.H}^2\text{O}$, on peut lui appliquer les lois de l'équilibre chimique : le système est à *tension fixe*.

Cependant la déshydratation ne s'effectue qu'à partir de 400° , température assez haute.

Les spectres d'adsorption dans l'infra-rouge paraissent devoir fournir le meilleur moyen pour distinguer l'eau d'hydratation de l'eau intimement combinée, dont les propriétés physiques doivent avoir disparu.

On a fait le spectre infra-rouge de la brucite ou magnésie hydratée, dont l'analogie avec le corps précédent est incontestable.

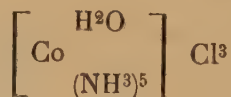
La brucite ne donne pas les bandes infra-rouges de l'eau.

L'eau, que ce composé émet par calcination, était auparavant chimiquement liée à de la magnésie anhydre MgO de la même façon que l'acide chlorhydrique et l'ammoniac dans le chlorure d'ammonium, que l'on écrit ClNH^4 ou de CO^2 et de CaO dans le carbonate de calcium que l'on écrit CO^3Ca .

Il est normal de donner à la magnésie la formule Mg (OH)^2 , c'est celle d'un *hydroxyde réversible* caractérisé par le groupement (OH) dans lequel l'eau possède, comme précédemment, un caractère basique.

L'analogie de la brucite et de ce qu'on appelle l'hydrate de chaux nous permet de considérer ce dernier corps comme un *hydroxyde de calcium*, nous devons lui donner pour formule Ca (OH)^2 et non $\text{CaO.H}^2\text{O}$.

3^o Enfin, doit être regardée essentiellement comme eau de constitution, celle rencontrée à l'intérieur des sels complexes étudiés par Werner et qui est à l'état de molécules entières comme dans



En résumé, il apparaît que l'eau de constitution peut se diviser en 2 groupes nettement distincts :

1^o l'eau de constitution basique rencontrée dans :

a) les hydroxydes irréversibles;

b) les hydroxydes réversibles;

2° l'eau de constitution proprement dite.

*
**

Objet de ce travail.

Nous avons pensé qu'en étudiant la déshydratation ou l'hydratation progressives des sels de calcium cités plus haut, il serait possible de découvrir de nouveaux hydrates et aussi d'établir comment l'eau se trouve fixée à l'intérieur des molécules.

CHAPITRE PREMIER

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Pour poursuivre nos études de déshydratation ou d'hydratation, nous avons employé trois méthodes :

- A. — La méthode cinématique de M. Guichard (7).
- B. — Une méthode statique par mesure de tensions de vapeur d'eau à température constante.
- C. — Une méthode cinématique à température et tension de vapeur d'eau constantes.

*
**

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Ce procédé est basé sur l'observation des variations de poids d'une substance hydratée, chauffée à température régulièrement croissante.

Une balance ordinaire (fig. 1) porte à l'une des extrémités de son fléau A, un fil de verre à la partie inférieure duquel est fixée une coupelle C, contenant la matière à déshydrater (environ 1 gr. 5); celle-ci est placée à l'intérieur d'un four électrique F dont on peut faire croître régulièrement la température (*) de 20° environ à 350°, 400° et parfois 600°, dans un intervalle de 5 à 8 heures, au moyen d'un dispositif approprié, décrit par Vallet (8).

Dans une éprouvette, contenant une solution de soude

(*) L'élévation de température en fonction du temps a toujours été sensiblement linéaire.

diluée, plonge une électrode fixe E, et une électrode E' rendue mobile par fixation à une cordelette passant sur une poulie

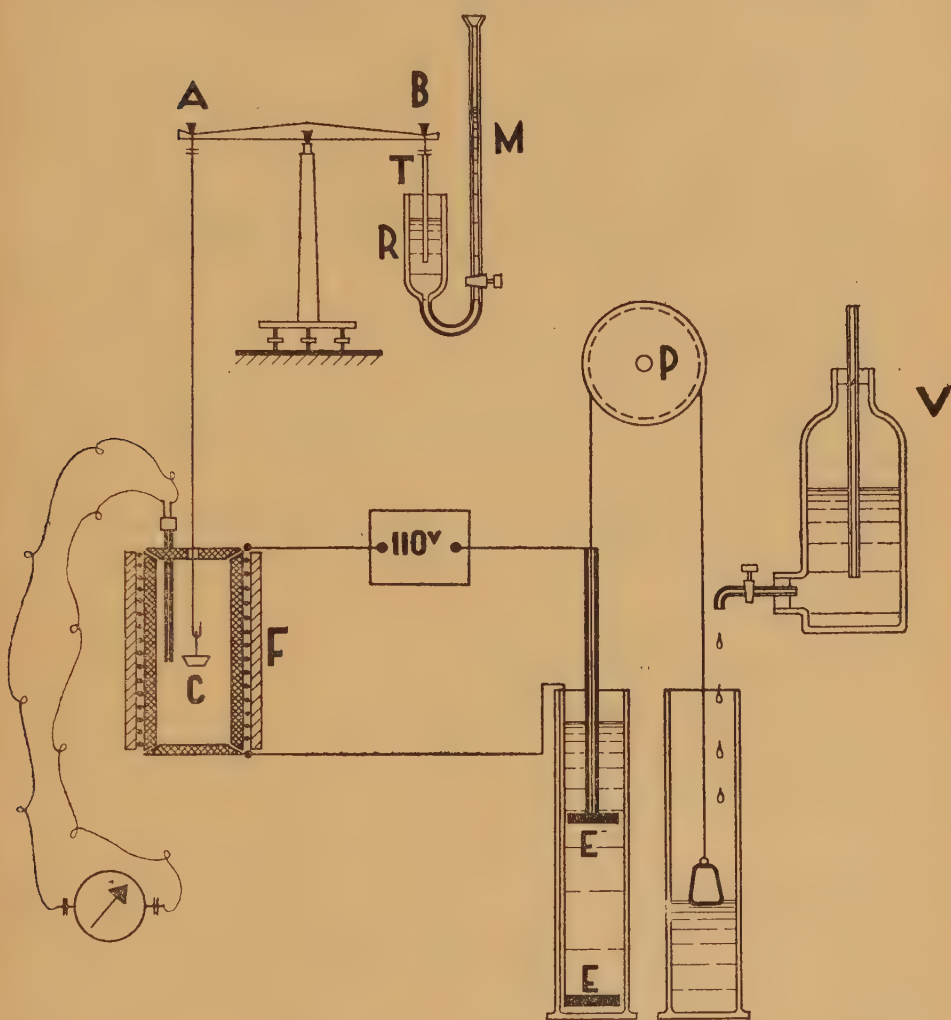


Fig. 1. — Schéma du dispositif d'expériences.

P et reliée à un flotteur plongeant dans une seconde éprouvette renfermant de l'eau, dont le niveau peut monter grâce au vase-réservoir de Mariotte V.

L'autre extrémité, B, du fléau de la balance, porte une tige de verre T plongeant dans un réservoir à huile, R, dont il est possible de faire varier la quantité à l'aide d'une burette de Mohr, M.

L'addition d'huile permet de compenser par poussée sur la tige T, les pertes de poids que subit la substance chauffée.

Si l'on trace une courbe représentative, du phénomène étudié, en portant en abscisses les températures et en ordonnées les molécules d'eau restantes, un hydrate stable, dans un intervalle de températures déterminées, se manifeste, évidemment, par un palier.

Si parfois, cependant, dans les conditions de température et d'état hygrométrique du moment, un hydrate s'effleurit avant qu'un autre hydrate de degré supérieur ne soit complètement dissocié, la courbe présente un pseudo-palier, ou mieux une inflexion.

Pour préciser ce point, nous avons, successivement étudié, par la méthode indiquée, la marche de déshydratation des corps suivants :

- charbon actif humide;
- sulfate de cuivre hydraté;
- sulfate d'aluminium hydraté;
- alumine hydratée;
- hydroxyde de calcium.

*
**

Charbon actif humide (fig. 2).

Le charbon actif retient l'eau par adsorption, mais n'offre aucune combinaison avec elle.

Nous voyons, par la courbe, la dessiccation progressive de la substance, il y a un palier aux environs de 110°, lorsque toute l'eau a été éliminée.

DESSICCATION DU CHARBON ACTIF HUMIDE

Méthode de M^r Guichard

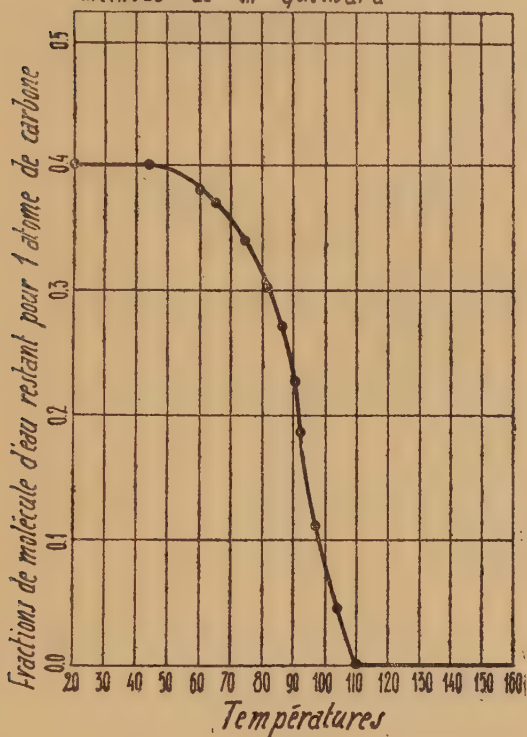


Fig. 2.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Dessiccation du charbon actif humide.

Tableau de mesures (fig. 2).

Températures	Fractions de molécule d'eau restant pour 1 atome de C
20°	0,4
44°	0,4
60°	0,38
65°	0,37
74°	0,34
81,5°	0,303
86°	0,273
90°	0,228
92°	0,188
97°	0,113
104°	0,045
110°	0,000
170°	0,000

Remarque. — D'après les considérations exposées précédemment, concernant certaines analogies entre l'eau d'adsorption et l'eau zéolitique, il y a tout lieu d'admettre que la manifestation de ces deux eaux par la méthode cinématique de M. Guichard doit être semblable.

**

Sulfate de cuivre hydraté (fig. 3).



DESHYDRATATION DU SULFATE DE CUIVRE HYDRATE $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$
Méthode de M^r Guichard

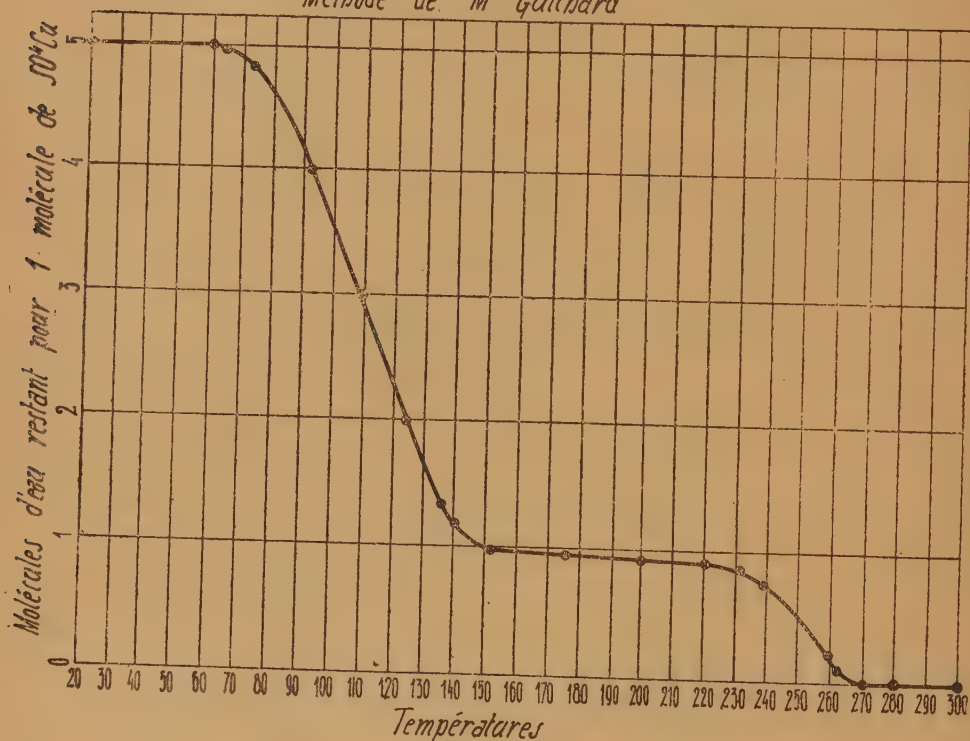


Fig. 3.

Nous voyons sur la courbe de déshydratation du sulfate de cuivre hydraté un palier très net, s'étendant de 150° à

222° lorsque 4 molécules d'eau ont disparu; il existe donc un hydrate stable $\text{SO}^4\text{Cu.1H}^2\text{O}$.

A 270° apparaît le sulfate anhydre.

Vallet (9) a fait récemment une étude complète de cette déshydratation. Dans les mêmes conditions d'opération, nos résultats concordent.

Déjà L. Hackspill et A.-P. Kieffer (10) avaient effectué la déshydratation de : $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$ par une méthode analogue; mais au lieu de mesurer des variations de poids, ces auteurs lisaient la pression qui s'établissait dans leur appareil complètement clos, et dans lequel le vide était établi. Nous avons obtenu des résultats concordants.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation du sulfate de cuivre hydraté $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$.

Tableau de mesures (fig. 3).

Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. SO^4Cu	Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. SO^4Cu
10°	5	200°	0,95
59°	5	220°	0,93
63,5°	4,96	231°	0,89
72°	4,825	238°	0,78
92°	4	259°	0,238
109°	3	262°	0,114
124°	2	270°	0
136°	1,35	280°	0
140°	1,2	290°	0
152°	1	300°	0
176°	0,953		

Des études antérieures, ont prouvé que le système, sulfate de cuivre — eau, était monovariant. Au cours, en effet, de la déshydratation, il y a production d'hydrates à tension fixe. Alors que Lescœur a montré que durant l'élimination d'eau de $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$, il y a destruction de l'édifice cristallin et changement de réseau, nous avons, de notre côté, constaté que toute l'eau était éliminée au-dessous de 200°.

Nous sommes donc en présence d'eau d'hydratation et la courbe obtenue nous montre que, dans ce cas, l'existence d'un hydrate se manifeste par un palier.

Sulfate d'aluminium hydraté $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (fig. 4).

Nous avons obtenu un résultat différent avec ce produit.
Nous sommes partis d'un sulfate, partiellement déshydraté,
ne contenant que 16,66 H_2O , l'hydrate primitif s'effleurissant
facilement.

DESHYDRATATION DU SULFATE D'ALUMINIUM HYDRATE $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Méthode de M^r Guichard

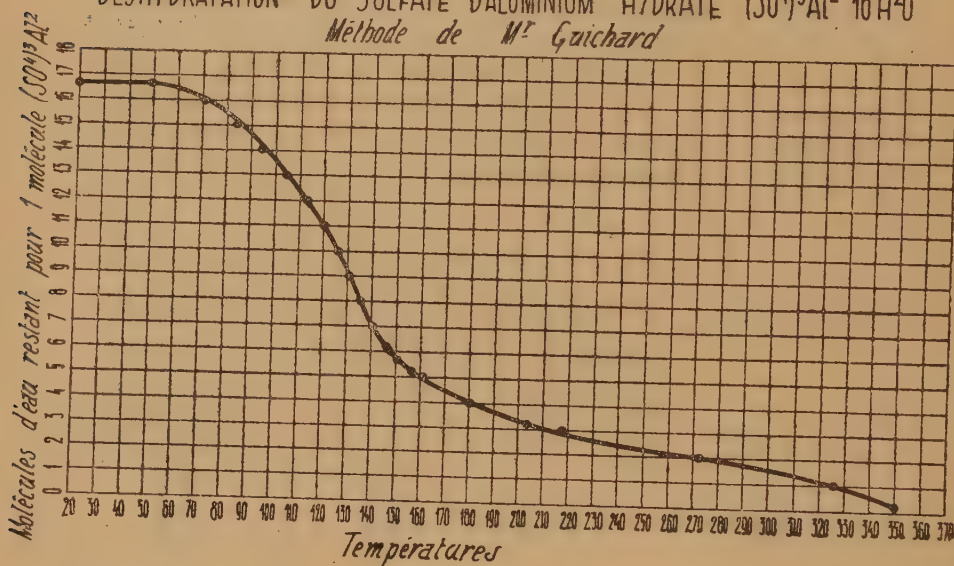


Fig. 4.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation du sulfate d'aluminium hydraté
 $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot 16,66\text{H}_2\text{O}$ Tableau de mesures (fig. 4).

Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$	Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$
20°	18,66	147°	6,2
50°	16,66	148°5	6
71°	16	151°5	5,65
84°	15	157°	5,25
95°	14	161°5	5
105°	13	181°	4
114°	12	204°	3,2
121°	11	218°5	3
127°	10	272°5	2
181°	9	326°	1
136°	8	350°	0,2
141°	7		

Au début de l'expérience, l'eau disparaît progressivement.

Lorsque le sel ne contient plus que $6\text{H}_2\text{O}$ environ, on remarque un ralentissement de la déshydratation.

Vers 240° - 270° une inflexion, d'ailleurs peu marquée, nous permet de supposer l'existence d'un hydrate supérieur à $2\text{H}_2\text{O}$. L'eau, qu'il renferme, entre dans la constitution du sel hydraté, car le sel anhydre ne peut être obtenu qu'à une température dépassant 350° .

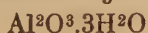
Ainsi la méthode de M. Guichard nous a permis d'explorer le phénomène de la déshydratation de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^{2.16,66}\text{H}_2\text{O}$, mais elle ne nous a pas donné des renseignements suffisamment précis sur la teneur en eau de l'hydrate soupçonné. Semblables hésitations se révèlent au cours de notre travail, et ce, chaque fois que sur la courbe le palier n'est pas parfaitement net.

C'est d'ailleurs, pour cette raison, que nous avons jugé indispensable, pour les sels de calcium, d'expérimenter par d'autres méthodes, pour lever les indécisions ou pour confirmer les résultats acquis.

Observation. — Les aluminates de calcium mettant, parfois de l'alumine, et toujours de la chaux, en liberté, lorsqu'ils se décomposent, il nous a paru *nécessaire* de reprendre : d'une part, l'étude de cette alumine et, d'autre part, celle de l'hydroxyde de calcium pour, ultérieurement, nous faciliter l'interprétation des courbes et apprécier nettement les résultats d'expériences des divers corps hydratés que nous nous proposons d'examiner.

**

Alumine hydratée



La déshydratation de l'alumine hydratée à température croissante a fait l'objet de deux principaux travaux, celui de M. Guichard (11) et celui de Stempfcl (12).

Ces auteurs ont constaté : que la formation des différents hydrates d'alumine dépendait du mode de précipitation des

gels d'alumine. M. Guichard en préparant à chaud, à 100° ces gels d'alumine, n'a trouvé que de l'eau d'adsorption; pour les corps obtenus à froid il a identifié $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons opéré sur l'alumine préparée à froid.

Nous sommes partis de 50 gr. de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, dissous dans 4 litres d'eau, nous y avons ajouté, progressivement, de l'ammoniaque pure. Le précipité obtenu a été essoré complètement, puis mis en suspension dans 2 litres d'eau. Nous avons essoré de nouveau et nous avons effectué ces séries d'opérations, encore, deux nouvelles fois. Ensuite, le précipité a été placé dans le vide au-dessus du chlorure de calcium anhydre. Ce mode de dessiccation a été également employé pour les aluminates de calcium.

Après 3 jours, l'alumine ne renfermait plus que 55,8 % d'eau; alors que $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en contient 52,9 %.

Nous étions en présence du trihydrate, un peu humide. C'est sur ce produit que nous avons fait les mesures.

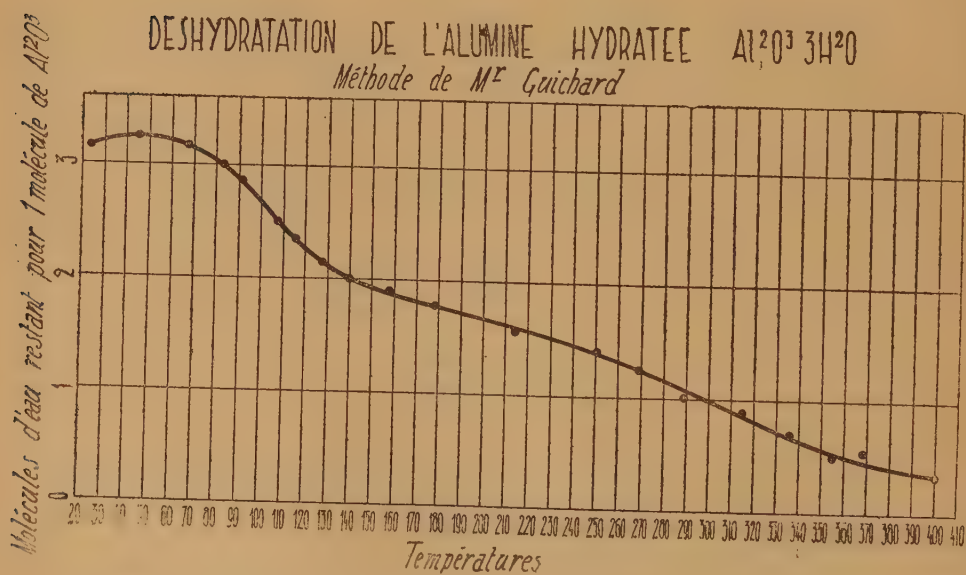


Fig. 5.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation de l'alumine hydratée $Al^2O^3.3H^2O$

Tableau de mesures (fig. 5).

Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. d' Al^2O^3	Températures	Molécules d'eau restant pour 1 moléc. d' Al^2O^3
24°	3,16	178°5	1,77
46°	3,24	214°	1,55
68°	3,16	250°	1,39
84°	3,00	270°	1,24
92°	2,86	289°	1,00
108°	2,5	315°	0,88
116°	2,34	336°	0,69
128°	2,14	354°	0,50
140°	2,00	400°	0,35
158°	1,90		

Au début de l'expérience (fig. 5) la substance adsorbe légèrement de l'humidité atmosphérique et augmente de poids; mais vers 50° la déshydratation commence, le départ d'eau s'effectue lentement.

Aux environs de 160°, il y a, sur la courbe, une inflexion pouvant provenir de l'hydrate à $2H^2O$, trouvé par M. Guichard; mais l'eau continue à s'évaporer progressivement; il semble que ce soit de l'eau de constitution.

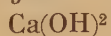
A 350° l'alumine renferme encore une demi-molécule d'eau et à 400° : 0,35 molécule d'eau.

Les 3 molécules d'eau du trihydrate sont de l'eau de constitution.

*

**

Hydroxyde de calcium.



Knapp (13) d'une part et Richter et Junker (14) d'autre part, ont étudié le maintien de l'hydroxyde de calcium à différentes températures. Ces auteurs ont constaté qu'il commençait à perdre son eau vers 470° ou 500°.

Nous l'avons chauffé à température croissante jusqu'à 350°. Afin d'éviter toute carbonatation éventuelle, nous avons placé,

au fond du four, une petite capsule contenant de la soude en pastilles.

Le *poids n'a pas varié*, il ne pouvait diminuer d'après les travaux cités plus haut. Il ne devait donc qu'augmenter au cas où il y aurait eu carbonatation. Ainsi l'hydroxyde de calcium ne se carbonate pas, dans les conditions où nous opérons généralement toutes les déshydratations.

L'eau renfermée dans l'hydroxyde de calcium est de l'eau de constitution des hydroxydes réversibles et nous constatons qu'elle se comporte comme l'eau d'hydratation, mais se manifeste par un palier plus accentué, dans la méthode de M. Guichard.

*
**

B. — MÉTHODE STATIQUE PAR MESURE DE TENSIONS DE VAPEUR

1^o Essais à 20°.

La méthode précédente, comme nous l'avons déjà signalé, a l'intérêt d'explorer rapidement la déshydratation d'une substance et de déceler différents hydrates à diverses températures.

Malheureusement la vitesse de chauffage (quoique faible : 70° par heure) peut être trop grande par rapport à la vitesse de déshydratation, et a l'inconvénient — ce que nous avons remarqué — de manquer de précision sur la détermination de la teneur en eau de certains hydrates. Parfois même, dans les conditions où nous avons opéré, la présence de quelques-uns d'entre eux est masquée.

Une méthode statique était donc nécessaire.

Sur les conseils de M. Dubrisay, nous avons appliqué un procédé simple : celui employé par Van Bemmelen (15) pour l'étude des hydrates d'oxyde de cuivre.

Nous avons pris huit dessiccateurs à robinet.

Dans chacun d'eux a été placé un mélange d'acide sulfurique et d'eau dont la tension de vapeur était déterminée

pour une certaine température, qui est toujours restée égale à 20°.

Nous nous sommes placés dans des milieux où les tensions de vapeur étaient les suivantes :

14 mm. 5 de Hg
10 mm. 8 de Hg
8 mm. 5 de Hg
5 mm. 8 de Hg
2 mm. 24 de Hg
0 mm. 85 de Hg
0 mm. 15 de Hg

et milieu sec (Tension pratiquement nulle obtenue par la présence de P_2O_5).

SULFATE DE CUIVRE HYDRATE

Méthode statique essais à 20°

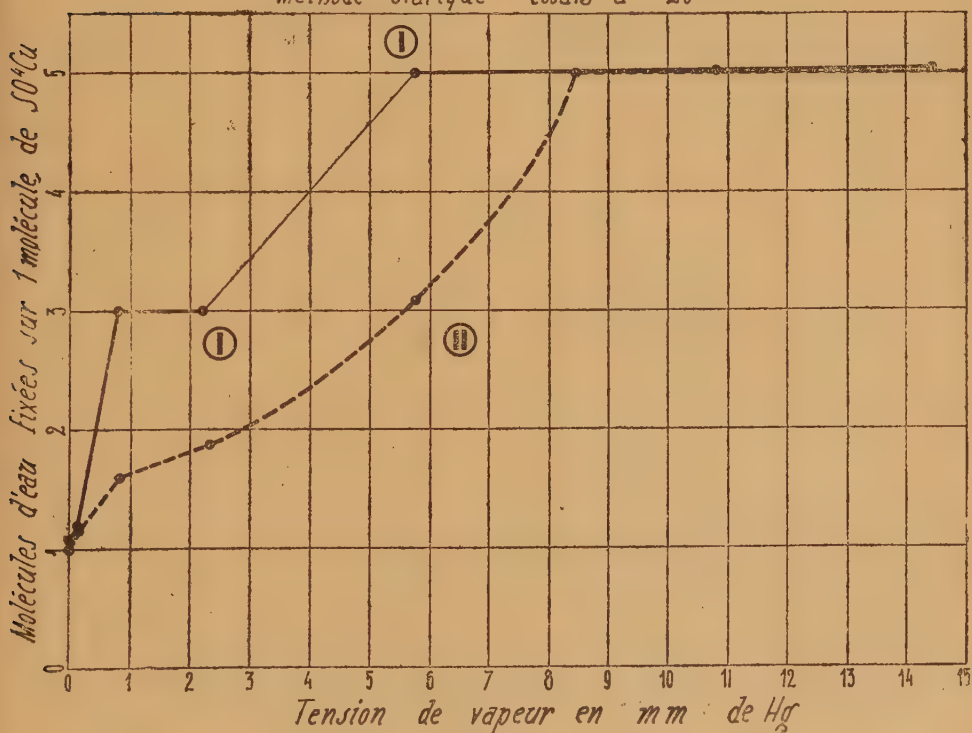


Fig. 6.

Dans chacun des dessiccateurs, un verre de montre contenant 1 gr. de matière à examiner, a été placé.

Suivant l'état hygrométrique du milieu et la tension de déshydratation du sel, la substance augmente ou diminue de poids. Le phénomène est représenté par une courbe (fig. 6) où nous avons porté en abscisses les tensions et en ordonnées le nombre de molécules d'eau restant associées au sel anhydre quand l'équilibre est atteint, ce qui est facile à observer par les mesures successives jusqu'à poids constant.

Nous avons appliqué ce procédé en faisant un essai de déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté (courbe I).

Pour des tensions supérieures à 5 mm. 8, le poids de l'hydrate $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$ ne change pas. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Lescœur (16) qui, par une méthode précise avait trouvé pour cet hydrate une tension de dissociation de 6 mm. à 20°.

Pour une tension de 2 mm. 24, la substance perd $2\text{H}^2\text{O}$. Après 2 mois, la perte d'eau n'augmente pas quand la tension tombe à 0 mm. 85.

MÉTHODE STATIQUE

Sulfate de cuivre hydraté, essais à 20°.

Tableau de mesures (fig. 6 et 7).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des diffé- rents milieux hygrométri- ques.....	14,5	10,8	8,5	5,8	2,24	0,85	0,15	milieu sec tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une moléc. de SO^4Cu an- hydre.....								
Déshydratation de SO^4Cu $5\text{H}^2\text{O}$ (fig. 6, courbe I)...	5	5	5	5	3	3	1,193	1
Hydratation de $\text{SO}^4\text{Cu}.1\text{H}^2\text{O}$.. (fig. 6, courbe II).....	5	5	5	3,083	1,867	1,531	1,175	1
Hydratation de SO^4Cu an- hydre (fig. 7).....	5	5	5	2,394	0,800	0,625	0,600	0,575

Nous sommes en présence de l'hydrate $\text{SO}^4\text{Cu}.3\text{H}^2\text{O}$ rencontré auparavant par Magnier de la Source et Lescœur.

Magnier de la Source (17) a constaté qu'en plaçant SO^4Cu .

$3\text{H}_2\text{O}$ en présence d'anhydride phosphorique cet hydrate ne perdait pas d'eau. Nous avons fait, de nouveau, l'expérience, le même résultat a été obtenu.

Après 3 semaines, pour des tensions égales ou inférieures

HYDRATATION DU SULFATE DE CUIVRE ANHYDRE

Méthode statique essai à 20°

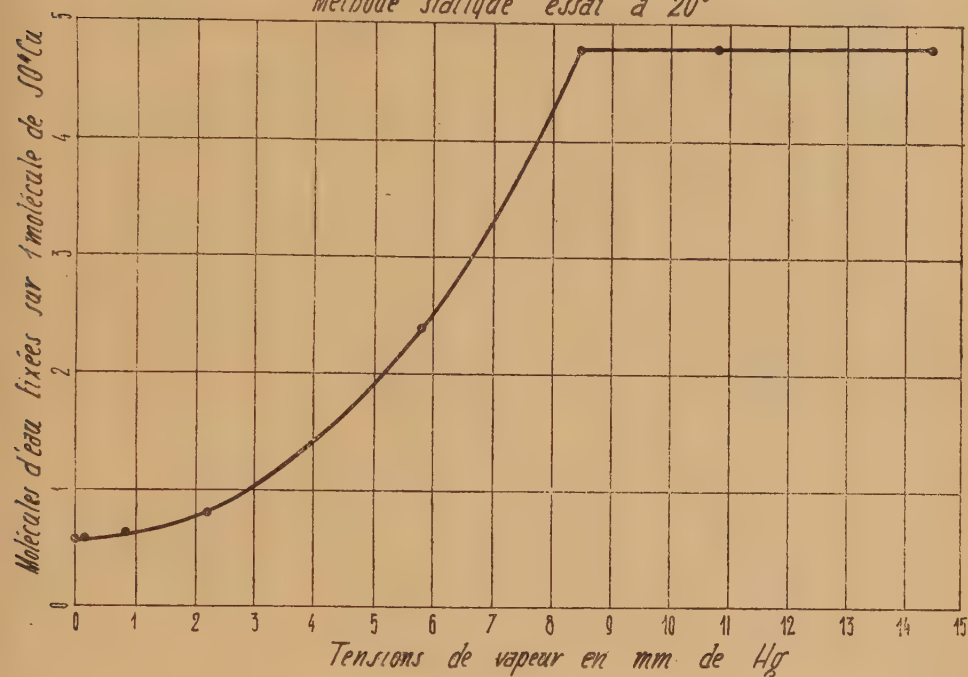


Fig. 7.

à 0 mm. 15, $\text{SO}_4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$ se transforme en $\text{SO}_4\text{Cu}.1\text{H}_2\text{O}$ que cette méthode ne permet pas de dissocier, même en présence de P_2O_5 .

Il était intéressant de réhydrater, à partir de $\text{SO}_4\text{Cu}.1\text{H}_2\text{O}$ (fig. 6, courbe II) pour voir si le phénomène était parfaitement réversible.

Nous avons constaté qu'aux basses tensions, pour une même valeur de l'une d'elles, la teneur en eau du sulfate de cuivre est toujours inférieure, lorsqu'on le réhydrate, à la teneur en eau, lorsqu'on le déshydrate.

$\text{SO}^4\text{Cu.1H}^2\text{O}$ se transforme en $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$ pour la tension minimum de 8 mm. 5, alors qu'inversement $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$ ne se dissocie que pour une tension de vapeur de 5 mm. 8. $\text{SO}^4\text{Cu.3H}^2\text{O}$ passe presque inaperçu au cours de la réhydratation.

D'après Lescœur, $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$ perd son eau avec la plus grande difficulté, même s'il est en poudre; et la réabsorbe avec lenteur.

Il se produit donc de faux équilibres, la vitesse d'hydratation diminuant au fur et à mesure du rapprochement des véritables équilibres, et allant même jusqu'à s'annuler.

Si, au lieu d'hydrater $\text{SO}^4\text{Cu.1H}^2\text{O}$, on prend SO^4Cu (fig. 7) anhydre, les mêmes phénomènes se reproduisent, mais encore plus lentement.

Pour les très basses tensions 2 mm. 24 et au-dessous, on voit sur la courbe que SO^4Cu tend à prendre 1 molécule d'eau, mais cette limite n'est pas atteinte au bout de 7 mois. Les équilibres ne sont pas encore établis.

Comme précédemment : $\text{SO}^4\text{Cu.5H}^2\text{O}$ se forme sous une tension de 8 mm. 5.

En résumé, ce procédé a permis d'identifier, outre $\text{SO}^4\text{Cu.1H}^2\text{O}$, le $\text{SO}^4\text{Cu.3H}^2\text{O}$. La méthode cinématique n'avait pas décelé ce dernier hydrate dans les conditions où nous l'avons employée.

2° Essais à 80°.

Nous avons pensé qu'il était également intéressant de connaître l'équilibre des hydrates à chaud. C'est la raison pour laquelle nous avons fait à 80° des essais analogues à ceux exécutés à 20°, mais avec les dispositions spéciales suivantes :

Des flacons à larges goulots fermés contenaient des tubes cylindriques plongeant dans l'anhydride phosphorique, ou dans des mélanges d'acide sulfurique et d'eau de tension de vapeur connue, à 80°. Chacun de ces tubes renfermait à son tour, un second tube genre pèse-filtre, dans lequel se plaçait la matière à étudier. Le tout était maintenu dans un four à température constante.

A 80°, les équilibres sont assez rapidement établis (3 à 4 jours) sans qu'il soit besoin de faire le vide.

En opérant, à partir du sulfate de cuivre pentahydraté, les résultats obtenus ont été les suivants :

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques.....	152	72	25,5	3,9	milieu sec, tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule de SO ⁴ Cu anhydre.....	3	1	1	1	1

Nous retrouvons l'hydrate à 1H²O. Lescœur a déterminé sa tension de dissociation, pour des températures égales, ou supérieures à 163°; à cette dernière température elle est de 11 mm.; nous voyons par nos expériences, qu'elle est pratiquement nulle à 80°.

Dans une atmosphère, dont la tension est de 152 mm., nous constatons qu'il se forme l'hydrate à 3H²O; d'après Lescœur sa tension de dissociation est de 168 mm.; s'il n'est pas dissocié sous la tension de 152 mm., valeur du reste très approchée de la précédente, c'est sans doute par suite de faux équilibres.

*
**

Alumine hydratée.

Al²O³.3H²O (fig. 8).

Nous allons encore constater que la méthode statique confirme les résultats obtenus par la méthode cinématique de M. Guichard.

MÉTHODE STATIQUE

Alumine hydratée, essais à 20°.

Tableau de mesures (fig. 8).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques.....	14,5	10,8	8,5	5,8	0,85	0,15	milieu sec, tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule Al ² O ³ anhydre.....	3,95	3,5	3,25	2,84	2,7	2,54	2,35

Il n'y a eu que des essais à 20°.

En milieu sec, la déshydratation s'arrête à $2,35\text{H}_2\text{O}$; nous retrouvons sans doute l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ dont la tension de vapeur doit être extrêmement faible; il retient, par adsorption, une notable quantité d'eau.

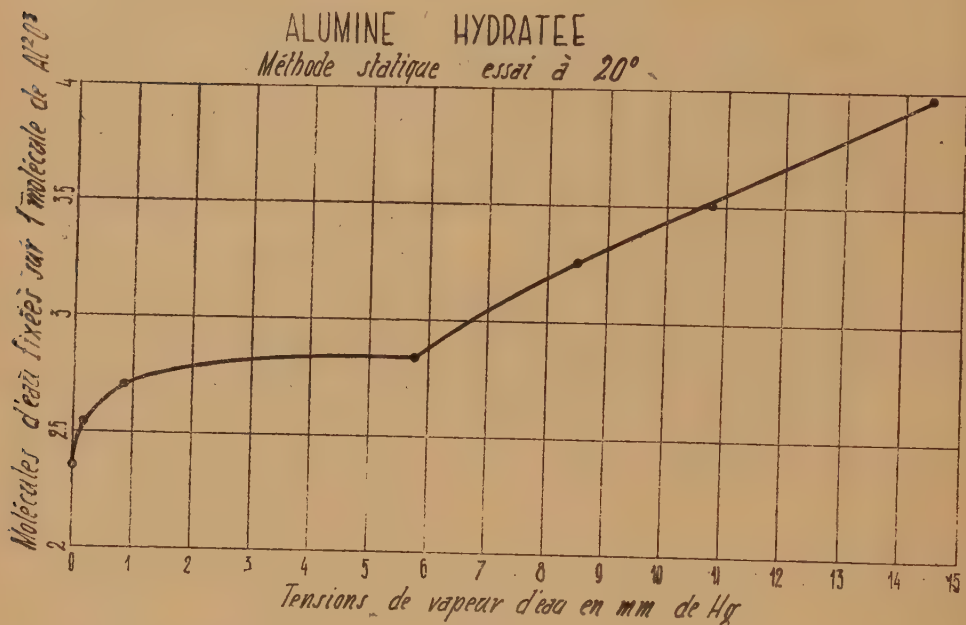


Fig. 8.

La courbe nous montre l'existence de l'hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$ qui est assez stable, mais lorsque la tension de vapeur d'eau de l'atmosphère, dans laquelle il se trouve, devient supérieure à 5 mm. 8, son grand pouvoir adsorbant est mis en évidence.

Dans un milieu de tension égale à 14 mm. 5, le taux d'humidité de l'alumine atteint presque $4\text{H}_2\text{O}$.

Hydroxyde de calcium.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fig. 9).

Certains auteurs ayant trouvé que la chaux éteinte était

capable de retenir de l'eau par adsorption, nous avons pensé que la méthode statique permettrait de donner des renseignements utiles à ce sujet (Il n'y a eu que des essais à 20°).

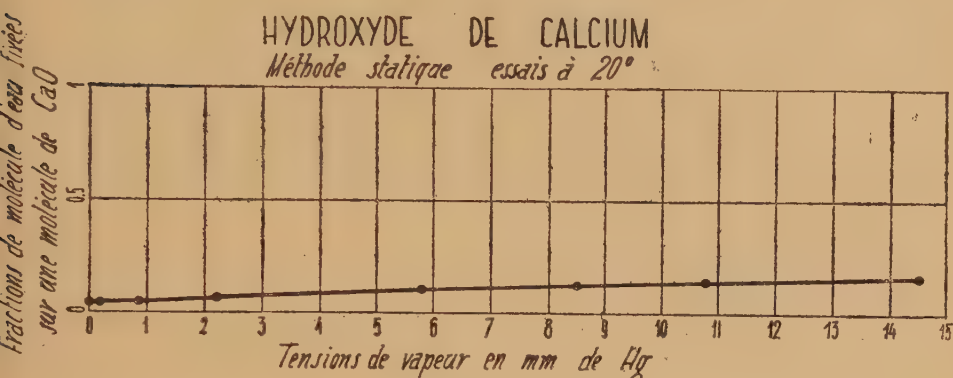


Fig. 9.

MÉTHODE STATIQUE

Hydroxyde de calcium, essais à 20°.

Tableau de mesures (fig. 9).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des diffé- rents milieux hygromé- triques	14,5	10,8	8,5	5,8	2,24	0,85	0,15	milieu sec, tension nulle
Fractions de mol. d'eau fi- xées sur une molécule de Ca(OH) ²	0,15	0,15	0,12	0,10	0,052	0,05	0,05	0,05

En milieu sec : Ca(OH)_2 est très stable et a même tendance, sous de faibles tensions de vapeur, à adsorber un peu d'eau; dans un milieu où la tension de vapeur d'eau est assez forte, comme par exemple 14 mm. 5, Ca(OH)_2 retient seulement 0,15 H_2O supplémentaire.

La présence de la chaux n'a donc pratiquement pas d'influence sur la forme des courbes présentées à la fin de cette étude, courbes obtenues en appliquant la méthode statique, à la recherche des phénomènes d'hydratation dans des ciments ayant réagi sur l'eau.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES

La méthode statique précédente nous a permis d'obtenir des résultats intéressants, mais ne nous a pas renseigné sur la vitesse d'évolution des phénomènes à température constante.

La recherche de cette vitesse est cependant utile à connaître pour la détermination de la stabilité des hydrates.

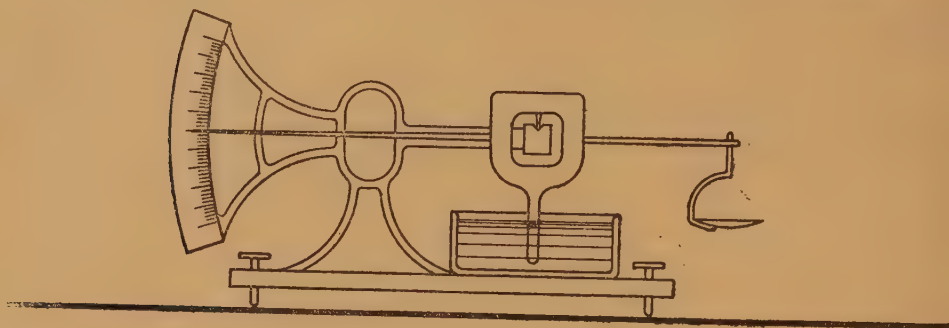


Schéma du Peson

Fig. 10.

M. René Dubrisay (18) a proposé un moyen de réaliser cette étude que nous rappelons rapidement.

On emploie un peson (fig. 10) à lecture directe qui existe maintenant dans le commerce et qui permet d'évaluer à un 1/2 mgr. près, des poids de l'ordre de 200 mgr.

Sur le plateau d'un semblable peson, une certaine quantité de matière est disposée, en présence d'anhydride phosphorique ou d'une solution d'acide sulfurique de tension de vapeur d'eau déterminée; le tout est recouvert d'une cloche dans laquelle, un vide partiel est aussi poussé que possible. (En opérant en présence de P_2O_5 , la pression minimum obtenue a été de 5 mm. de mercure.)

La substance s'hydrate ou se déshydrate, suivant le cas, et le phénomène peut se suivre en fonction du temps.

M. René Dubrisay et moi-même avons étudié, par ce procédé, l'hydratation du sulfate de cuivre. Nous avons retrouvé les hydrates à : 5-3 et $1\text{H}_2\text{O}$.

Remarque. — Tous les essais par cette méthode ont été effectués à 20°.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES HYDRATES DES ALUMINATES DE CALCIUM

ALUMINATE TÉTRACALCIQUE HYDRATÉ



L'aluminate tétracalcique hydraté a été étudié par Le Chatelier (19), Kuhl (20), Lafuma (21), Lansing S. Wells (22).

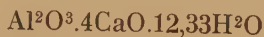
Il est hexagonal et cristallisé en fines aiguilles.

Préparation. — 80 gr. de ciment fondu ont été agités pendant une heure dans 4 litres d'eau distillée; après filtration la liqueur recueillie renfermait $1\text{Al}^2\text{O}^3$ pour 1CaO .

3.200 c.c. de cette solution ont été prélevés et mis en contact avec 17.500 c.c. d'eau de chaux saturée, il s'est formé un précipité chatoyant se déposant difficilement.

L'eau-mère a été séparée au bout de deux jours. Le précipité a été essoré, puis mis à sécher sous vide en présence de chlorure de calcium anhydre; 12 gr. de produit ont été obtenus.

L'analyse a donné la formule suivante :



Le rendement faible s'explique par une perte inévitable de matière, une partie de celle-ci restant en suspension dans les eaux-mères. La décantation ne peut, en effet, se prolonger, car l'aluminate tétracalcique risque de se décomposer.

La présence d'une grande quantité d'eau de chaux saturée est absolument nécessaire, car à la température ordinaire, l'équilibre ne s'établit que pour une teneur de chaux dans la solution égale à 1 gr. 08 de CaO par litre.

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

1^o *Chauffage à température croissante (fig. 11).*

Nous observons sur la courbe, le peu de stabilité de l'hydrate primitif qui commence à disparaître aux environs de 55°.

La déshydratation démarre lentement, mais vers 95° une inflexion fait supposer l'existence d'un hydrate à $11\text{H}^2\text{O}$.

À 175°, quand la teneur est voisine de $6\text{H}^2\text{O}$, un ralentissement de la déshydratation de l'hydrate à $11\text{H}^2\text{O}$ se manifeste.

Les dernières molécules d'eau sont difficiles à éliminer.

À 600° il reste un peu moins de 2 molécules d'eau.

L'hydrate à $11\text{H}^2\text{O}$ semble, *a priori*, renfermer : ou de l'eau de constitution ou de l'eau d'hydratation.

2^o *Chauffage à température constante.*

Le dispositif de l'appareil de M. Guichard permet aussi de chauffer à température constante.

Nous avons vérifié les résultats précédents de la façon suivante :

Une partie de $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{CaO}.12,33\text{H}^2\text{O}$ fut chauffée à 85°. Au bout de 3 h. 30, l'aluminate avait perdu 1,33 molécule d'eau. En continuant à chauffer, à cette température, le poids restait constant.

L'observation d'un changement de direction de la courbe précédente vers 175°, nous a incité à chauffer une autre partie de la substance vers 160°.

En suivant la déshydratation progressive nous avons cons-

*Déshydratation des aluminates de calcium hydratés. Tableau de mesures (fig. 11).**Aluminate tétracalcique hydraté.*

Températures.....	20°	27°	42°	55°	66°	82°	92°5	97°	102°	109°	114°	120°	132°
Molécules d'eau restant pour 1 molec. de sel anhydre.....	42,33	12,33	12,25	12,15	12	11,5	11	10,8	10,65	10,5	10,4	10,3	10
Températures.....	148°	159°	168°	176°	180°	182°	186°	190°	240°	284°	350°	438°	494°
Molécules d'eau restant pour 1 molec. de sel anhydre.....	9	8	7	6,5	6,25	6,1	6	5,7	5	4	3,35	2,36	1,9
												1,73	

Aluminate tricalcique hydraté cubique.

Températures.....	25°	100°	169°	263°	278°	287°	297°	301°	315°	350°
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	6	6	5,6	5	4	3	2	1,75	1,5	

Aluminate tricalcique hydraté en aiguilles.

Températures.....	102°	104°	106°	108°5	111°	112°	113°	115°	118°	121°5	125°	130°	133°	144°	220°	295°	350°
Molécules d'eau restant pour 1 molec. de sel anhydre...	30	28	26	24	22	21	20	18	16	14	12	10	9	8	6	4	3,15

Aluminate bicalcique hydraté.

Températures.....	27°	45°	67°	81°5	112°	152°	214°	261°	285°	305°	330°	350°	367°	376°	420°	466°	551°	610°
Molécules d'eau restant pour 1 molécules de sel anhydre.	7	7,25	7,44	7	6	5	4,5	4	3,5	3	2	1,24	1	0,91	0,87	0,87	0,43	0,19

DESHYDRATATION DES ALUMINATES DE CALCIUM HYDRATES Méthode de M^r Guichard

Molécules d'eau restant pour une molécule de $Al_2O_3 \cdot xCaO$

LEGENDE

- $Al_2O_3 \cdot 4CaO$ hydraté
- - $Al_2O_3 \cdot 3CaO$ en aiguilles byd.
- $Al_2O_3 \cdot 3CaO$ rubique byd.
- - - $Al_2O_3 \cdot 2CaO$ hydraté

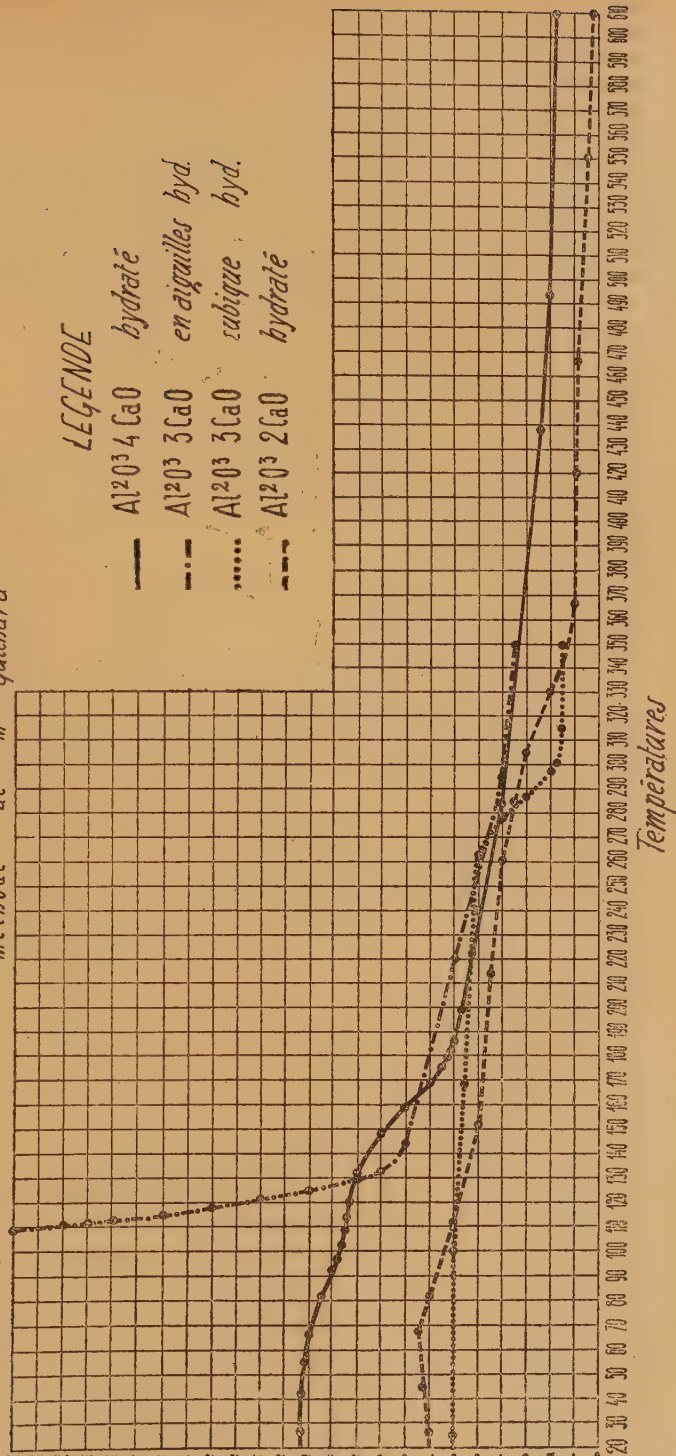


Fig. 11

taté qu'il fallait 2 h. 30 pour éliminer complètement $6,33\text{H}^2\text{O}$, mais à partir de cet instant jusqu'à la fin de l'expérience, qui a duré 4 heures, l'aluminate n'a plus varié de poids. Il existe donc un hydrate à $6\text{H}^2\text{O}$ qui doit renfermer de l'eau de constitution.

B. — MÉTHODE STATIQUE

1^o Essais à 20° (fig. 12, courbe 1).

On constate sur la courbe que la tension de vapeur d'eau, correspondant à la composition $\text{Al}^2\text{O}^3.4\text{CaO}.12\text{H}^2\text{O}$, est de 5 mm. 8. Placé dans des atmosphères dont les tensions sont supérieures à cette valeur, cet hydrate augmente légèrement de poids; il fixe un peu d'eau d'adsorption.

Pour les tensions inférieures à 5 mm. 8, la courbe ne présente pas de cassure nette comme pour le sulfate de cuivre, elle est continue jusqu'au point indiquant un degré d'hydratation de $10\text{H}^2\text{O}$ et correspondant à une tension de vapeur d'eau

MÉTHODE STATIQUE

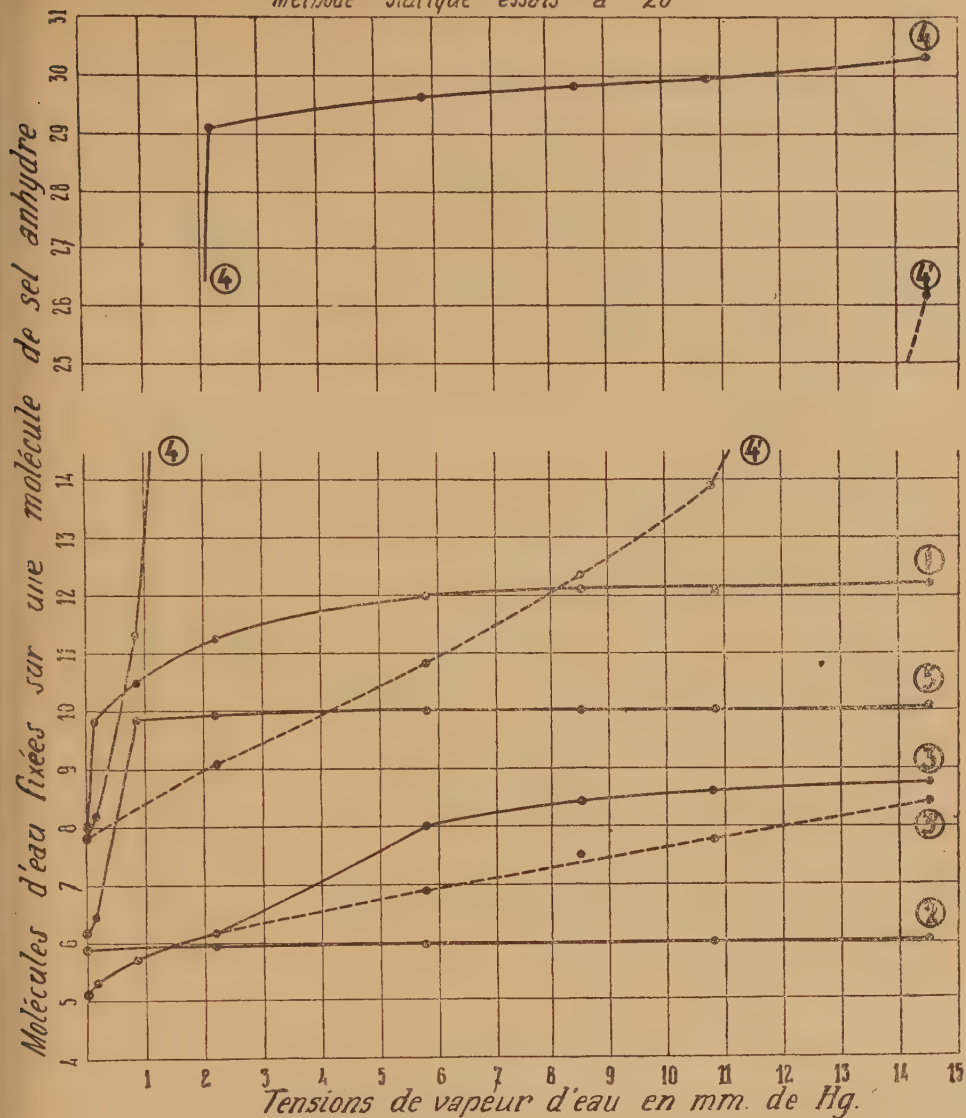
Essais à 20°.

Aluminates, sulfoaluminate chloroaluminate de calcium hydratés (fig. 12).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques.....									milieu sec tension nulle
		14,5	10,8	8,5	5,8	2,2	0,85	0,15	
Molécules d'eau fixées sur une molécule de sel anhydre.									
Courbe 1	{ Essais à partir de Al ² O ³ .4CaO.12H ² O.....	12,29	12,15	12,12	12	11,22	10,5	9,8	8,06
Courbe 2	{ Essais à partir de Al ² O ³ .3CaO.6H ² O.....	6,02	6	...	5,98	5,96	...	...	5,87
Courbes 3 et 3'	{ Essais à partir de Al ² O ³ .2CaO.8H ² O.....	8,76	8,6	8,44	8	6,2	5,74	5,3	5,12
	{ Essais à partir de Al ² O ³ .2CaO.5H ² O.....	8,47	7,8	7,5	6,9	6,2	5,7	5,3	5,12
Courbes 4 et 4'	{ Essais à partir de Al ² O ³ .3CaO.3SO ⁴ Ca.30H ² O.	30,3	29,94	29,8	29,6	29,16	11,34	8,4	7,84
	{ Essais à partir de Al ² O ³ .3CaO.3SO ⁴ Ca.8H ² O.	26,2	13,9	12,3	10,8	9,15	...	...	7,84
Courbe 5	{ Essais à partir de Al ² O ³ .3CaO.CaCl ² .10H ² O..	10,1	10,05	10,05	10	9,94	9,85	6,46	6,61

ALUMINATES, SULFOALUMINATE, CHLOROALUMINATE DE CALCIUM HYDRATES

Méthode statique essais à 20°



LEGENDE

$Al^2O^3_4CaO$ hydraté en partant de l'hydrate à $12H^2O$	— courbe	①
$Al^2O^3_3CaO$	— $6H^2O$ —	②
$Al^2O^3_2CaO$	— $8H^2O$ —	③
$Al^2O^3_2CaO$	— $5H^2O$ —	④
$Al^2O^3_3CaO_3SO^4Ca$ hydr.	— $30H^2O$ —	⑤
$Al^2O^3_3CaO_3SO^4Ca$	— $8H^2O$ —	⑥
$Al^2O^3_3CaO.CaCl^2$	— $10H^2O$ —	⑦

Fig. 12.

de 0 mm. 15; aucune tension de dissociation invariable ne se manifeste pour l'hydrate à $12\text{H}_2\text{O}$.

Dans une atmosphère pratiquement sèche obtenue en opérant en présence de SO_4H_2 à 93 %, l'aluminate tétracalcique renferme encore un peu moins de $8,5\text{H}_2\text{O}$.

Cette limite n'est pas très fixe, car à partir d'une teneur de $10\text{H}_2\text{O}$, l'eau est difficilement éliminable.

En présence de P_2O_5 on atteint $8\text{H}_2\text{O}$.

Les phénomènes sont *absolument réversibles*, la courbe de réhydratation coïncidant avec la courbe de déshydratation.

Ces faits prouvent :

1° Que l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$, trouvé par chauffage à température constante, doit avoir une tension de déshydratation excessivement faible;

2° Que la courbe obtenue par la méthode statique diffère notablement de celle du sulfate de cuivre hydraté et a plutôt l'aspect d'une courbe d'adsorption *parfaitement* réversible.

Ainsi, il semble, d'après ces constatations, que les *six premières molécules d'eau, relativement faciles à éliminer soient, sans doute, de l'eau zéolitique*, puisqu'il s'agit d'un corps bien cristallisé; il n'en est pas de même pour les *six dernières* assez solidement retenues sur le sel anhydre. Elles peuvent être considérées comme de *l'eau de constitution*.

2° Essais à 80°.

Nous sommes partis d'un aluminate tétracalcique contenant $11\text{H}_2\text{O}$. En laissant pendant 6 jours, $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{CaO}.12,33\text{H}_2\text{O}$ sur CaCl_2 anhydre, il se déshydrate et tend vers une limite de $11\text{H}_2\text{O}$, hydrate dont nous avons déjà déterminé l'existence par la méthode cinématique de M. Guichard.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tension de vapeur d'eau en mm de Hg. des différents milieux hygrométriques..	152	72	25,5	3,9	milieu sec tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule de sel anhydre	8	8	8	8	7

Nous retrouvons l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ qui se dissocie pour une tension de vapeur d'eau, égale ou inférieure à 3 mm. 9.

Dans une atmosphère de tension pratiquement nulle il se forme l'hydrate à $7\text{H}_2\text{O}$, déjà signalé par Mylius (3).

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES
(fig. 13, courbe 1).

Nous avons suivi la déshydratation de $\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{CaO}.11\text{H}_2\text{O}$ en présence de P_2O_5 .

Le début de cette déshydratation est très rapide, mais après 1 heure, lorsque la substance a perdu $1\text{H}_2\text{O}$, il y a changement de direction, assez nette, sur la courbe.

Puis la déshydratation se poursuit lentement pendant une dizaine de jours.

Au bout de ce temps, l'aluminate ne varie plus de poids; on se trouve en présence de :



Nous avons déjà rencontré cet hydrate par les méthodes précédentes.

Nous voyons, que contrairement à ce qui sera observé pour d'autres aluminates, l'équilibre est long à obtenir.

L'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ doit avoir une faible tension de vapeur d'eau.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Nous avons constaté au cours de notre étude :

— que les méthodes employées laissent présumer pour l'aluminate tétracalcique, l'existence d'hydrates à 6, 7, 8, 11 et $12\text{H}_2\text{O}$;

— que les hydrates à 6, 7 et $8\text{H}_2\text{O}$ ont une tension de vapeur d'eau faible;

— que la déshydratation par la 2^e méthode cinématique devient difficile lorsque la teneur en eau est voisine de $10\text{H}_2\text{O}$. L'équilibre est long à obtenir.

MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES
(Emploi du peson). Tableau de mesures (fig. 13).

Déshydratation de l'aluminate tétracalcique hydraté en présence de P_2O_5 (Courbe 1).

Temps.....	0 h. 0 h. 7	0 h. 17	0 h. 23	0 h. 30	0 h. 51	2 h. 47	5 h. 30	11 h. 40	23 h. 50	27 h. 50	9 jours
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	11	10,58	10,35	10,17	10,11	40	9,88	9,77	9,42	8,9	8,72
											valeur limite

Aluminate bicalcique hydraté.

1° *Déshydratation de $Al_2O_3.2CaO.7H_2O$ en présence de P_2O_5 (Courbe 2).*

Temps.....	0 h.	0 h. 2	0 h. 16	0 h. 29	0 h. 43	1 h. 6	3 h. 40	5 h. 40
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	7,26	7,14	6,62	6,22	5,64	5,29	5	valeur limite

2° *Hydratation de $Al_2O_3.2CaO.5H_2O$ dans un milieu de tension de vapeur d'eau de 14 mm. 5*
(Courbe 2).

Temps.....	0 h.	0 h. 2	0 h. 6	0 h. 14	0 h. 30	3 h. 14	5 h. 1
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	5	5,60	7,16	7,58	7,79	8,32	8,32

Déshydratation du sulfocaluminate de calcium hydraté en présence de P_2O_5 (Courbe 3).

Temps.....	0 h.	0 h. 16	0 h. 20	0 h. 27	0 h. 30	0 h. 34	0 h. 36	0 h. 42	0 h. 44	0 h. 47	0 h. 50	0 h. 52
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	30	26,62	25	22,9	21,89	20,54	19,86	18,17	17,16	16,48	15,8	15,13
Temps.....	0 h. 55	0 h. 59	1 h. 4	1 h. 7	1 h. 20	1 h. 25	1 h. 34	2 h. 16	5 h. 50	7 h.	24 h.	2 jours
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	14,45	13,78	12,76	12,42	11,07	10,73	10,4	9,72	9,5	9,45	8,45	8

Chlorocaluminate de calcium hydraté.

1° *Déshydratation de $Al_2O_3.3CaO.CaCl_2.10H_2O$ en présence de P_2O_5 (Courbe 4).*

Temps.....	0 h.	0 h. 14	0 h. 26	0 h. 48	1 h. 8	2 h. 4	2 h. 44	4 h. 30
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	10	9,54	9,076	8	6,92	6,15	6	valeur limite

2° *Hydratation de $Al_2O_3.3CaO.CaCl_2.6H_2O$*
dans un milieu de tension de vapeur d'eau de 14 mm. 5 (Courbe 4').

Temps.....	0 h.	0 h. 8	0 h. 20	0 h. 44	3 h. 26
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	6	8,46	9,08	9,31	9,4

Nous avons aussi noté, que les six premières molécules d'eau semblent avoir un caractère zéolitique.

Plusieurs de ces résultats paraissent en opposition.

Il faut admettre, que parmi les nombreux hydrates décrits

ALUMINATES, SULFOALUMINATE, CHLOROALUMINATE DE CALCIUM HYDRATES

2^{me} Méthode cinématique (emploi du peson)

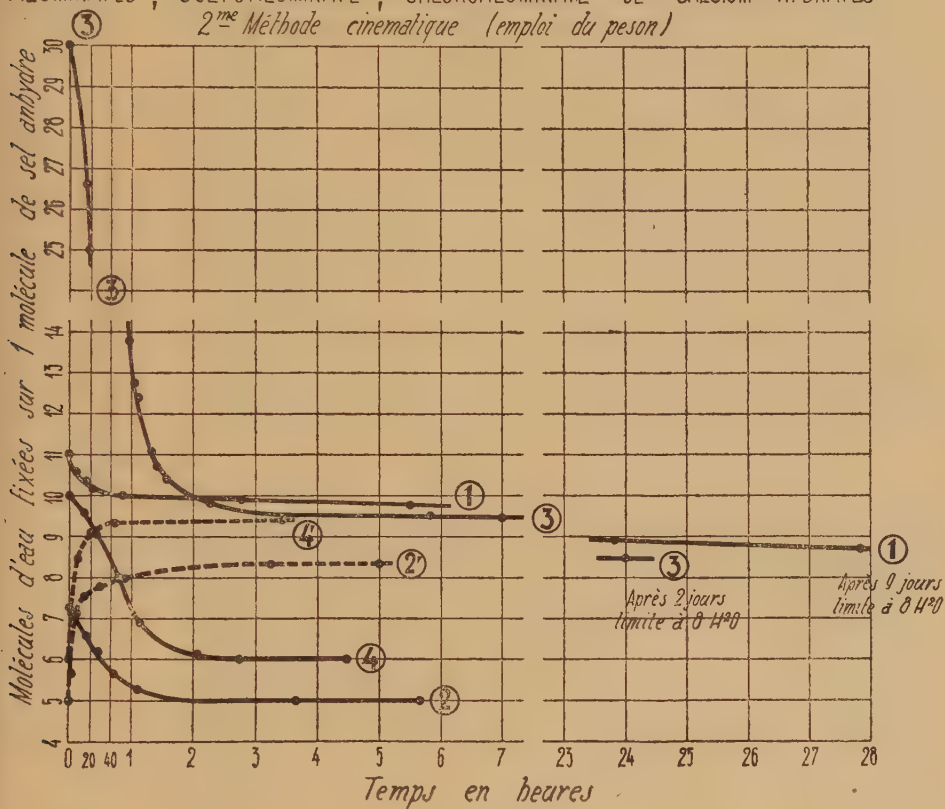


Fig. 13.

ci-dessus, certains ne sont, en réalité, que des pseudo-hydrates.

C'est ce que nous confirmerons par l'examen des diagrammes aux rayons X et par quelques observations tirées de travaux sur les zéolites naturelles.

*
**

ALUMINATE TRICALCIQUE HYDRATÉ (CUBIQUE)



L'aluminate tricalcique hydraté cubique a été étudié par Allen et Rogers (23), Puckall (24), Thorvaldson et Grace (25) et Eitel (26).

Préparation. — Comme précédemment une solution d'aluminate monocalcique a été préparée.

A 6.850 c.c. de cette solution, ont été ajoutés 13.700 c.c. d'eau de chaux saturée. Un précipité chatoyant s'est formé immédiatement.

La moitié des eaux-mères a été décantée et remplacée par de l'eau de chaux. Ensuite, le mélange précipité-liqueur a été chauffé pendant 3 heures.

Le précipité est devenu volumineux, d'aspect gélatineux, mais se déposant très facilement.

Au microscope apparaît, très nettement, un grand nombre de cristaux cubiques; c'est l'aluminate tricalcique cubique (fig. 14 et 15).

La substance, essorée et mise à sécher sous vide en présence de CaCl_2 anhydre, a donné la composition suivante :



Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

(fig. 11).

On constate sur la courbe que l'hydrate initial ne se décompose pas avant 100°.

De 100° à 265° l'aluminate perd très lentement 1 molécule d'eau, mais à partir de cette température la déshydratation devient beaucoup plus rapide.

ALUMINATE TRICALCIQUE CUBIQUE.
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



FIG. 14. — (Grossissement 350).

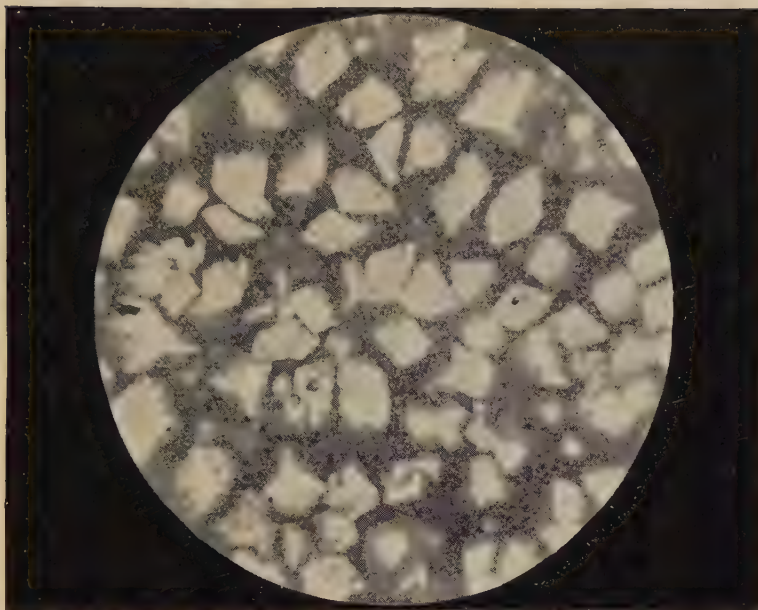


FIG. 15. — (Grossissement 350).

ALUMINATE TRICALCIQUE CUBIQUE,
APRÈS CHAUFFAGE A 320° .
 Al^2O^3 . 3 CaO . 1,5 H^2O .

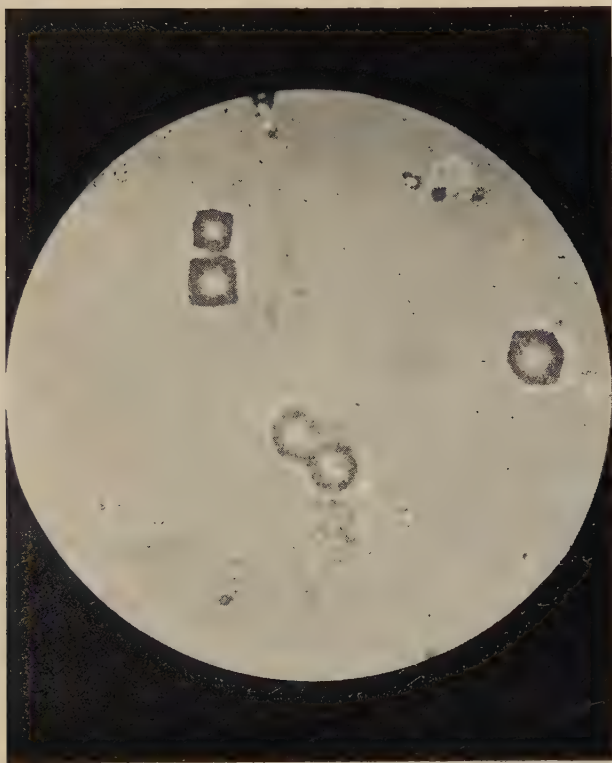


FIG. 16. — (Grossissement 540).

A 300°, le nombre de molécules d'eau se fixe à 1,5 pour ne plus varier jusqu'à la fin de l'expérience.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Thorvaldson qui en chauffant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 275°-300° a obtenu un nouvel hydrate stable à $1,5\text{H}_2\text{O}$ (fig. 16).

L'eau, contenue dans ces deux hydrates, est de l'eau de constitution, analogue à celle renfermée dans l'hydroxyde de calcium, car il faut une assez haute température pour l'éliminer dans les 2 cas, et l'existence de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et celle de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ se manifestent par deux paliers très accentués.

B. — MÉTHODE STATIQUE

Essais à 20° et 80° (fig. 12, courbe 2).

Quelle que soit la tension de vapeur de l'atmosphère dans laquelle $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est placé, cet hydrate ne varie pas sensiblement de poids, même après 3 semaines de séjour.

Comme l'a déjà montré la méthode précédente, l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ est très stable et doit posséder une tension de dissociation excessivement faible.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES

En un milieu parfaitement sec, la dissociation de l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ ne se manifeste pas.

Nous avons donc encore la preuve de sa parfaite stabilité.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Les deux hydrates de Thorvaldson à 6 et $1,5\text{H}_2\text{O}$ que nous avons retrouvés, renferment uniquement de l'eau de constitution.

*
**

ALUMINATE TRICALCIQUE EN AIGUILLES $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$

L'aluminate tricalcique en aiguilles a été trouvé par Travers et Sehnoutka (27).

Préparation. — Nous avons opéré, comme ces auteurs, en employant des solutions d'aluminate de potassium, de nitrate de calcium et d'eau de chaux dans les proportions suivantes :

$\text{Al}^2\text{O}^3.\text{K}^2\text{O}.3\text{H}^2\text{O}$	5 gr. par litre
$(\text{NO}^3)^2\text{Ca}.4\text{H}^2\text{O}$	4,7 gr. par litre
$\text{Ca}(\text{OH})^2$	1,23 gr. par litre

Il se forme un précipité d'aspect gélatineux, cependant au microscope on aperçoit de très belles aiguilles. Cet aspect gélatineux est dû à l'enchevêtrement des aiguilles comme l'ont prouvé MM. Dubrisay et Lafuma (28) (fig. 17).

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD (fig. 11).

Sur la courbe aucune particularité ne permet de contrôler l'existence de l'hydrate à $21\text{H}^2\text{O}$. Ceci provient, sans doute, de ce que le produit initial était trop humide, et que, par chauffage, il est arrivé à la composition $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.21\text{H}^2\text{O}$ à 110° , température à laquelle cet hydrate n'est probablement plus stable.

A 135° , se distingue nettement un changement de direction correspondant à une teneur de $9\text{H}^2\text{O}$. Il n'y a pas de palier et l'eau continue à s'évaporer progressivement.

A 350° , il reste un peu plus de 3 molécules d'eau.

B. — MÉTHODE STATIQUE

Ce procédé nécessitant une quantité importante de substance, nous n'avons pas fait d'essai par cette méthode étant donné la faible quantité de matière obtenue pour une manipulation volumineuse de solution.

D'autre part, Travers et Sehnoutka ont déjà effectué un essai analogue. En effet, ces auteurs ont constaté qu'en sé-

ALUMINATE TRICALCIQUE EN AIGUILLES
 $\text{Al}^2 \text{O}^3. 3 \text{CaO}. 21 \text{H}^2 \text{O}$.

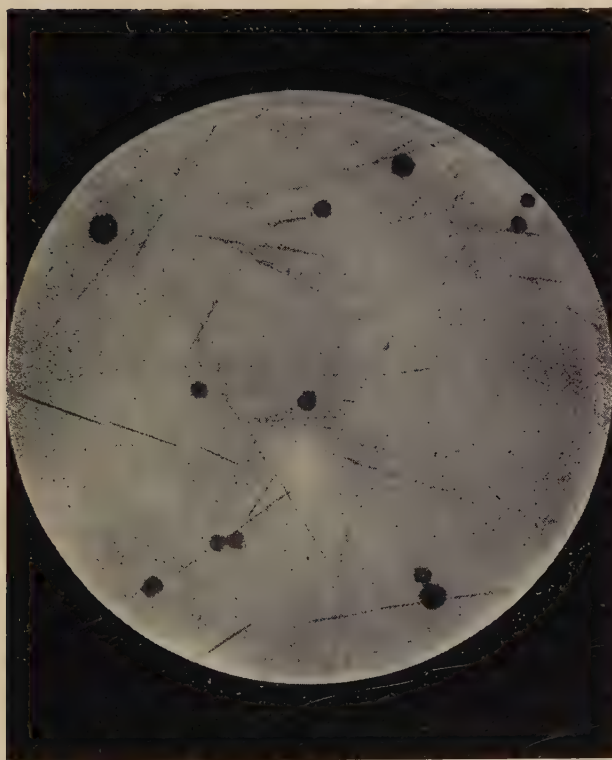


FIG. 17. — (Grossissement 120).

chant $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.21\text{H}^2\text{O}$ sous vide sur SO^4H^2 concentré, cet hydrate perdait facilement jusqu'à $12\text{H}^2\text{O}$.

Cette indication est à rapprocher du résultat obtenu par la méthode précédente, où l'on a constaté un ralentissement de la déshydratation pour une teneur d'environ $9\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons constaté qu'en séchant cet aluminat, sous vide sur CaCl^2 anhydre, il retient après 24 heures : $14\text{H}^2\text{O}$. Les aiguilles disparaissent dans ce cas. Par contre, après la déshydratation à température croissante, les aiguilles restent intactes.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Nous avons relevé dans l'étude de l'aluminat tricalcique hydraté en aiguilles, pour une teneur en eau correspondant à $9\text{H}^2\text{O}$ certaines singularités dans nos expériences.

Les résultats, insuffisamment précis, ne permettent guère de conclure à l'existence d'hydrates bien définis.

Cet aluminat est cristallisé en belles aiguilles, visibles au microscope, groupées en épis, ce qui fait donner à sa suspension dans l'eau un grand volume apparent. A l'œil nu, cette suspension a un aspect gélatineux.

**

ALUMINATE BICALCIQUE HYDRATÉ



L'aluminat bicalcique hydraté a été étudié par Allen et Rogers (23), North (29), Puckall (24), Martin (30), Lafuma (21), Assarson (31), Koyanagi (32), Mylius (3) et Salmoni (4).

Il est hexagonal.

Préparation. — 8.000 c.c. de solution d'aluminat monocalcique (obtenu comme lors de la préparation de l'aluminat tétracalcique ou de l'aluminat tricalcique cubique) ont été mélangés à 2.670 c.c. d'eau de chaux.

Après agitation, il s'est formé un précipité chatoyant laissé au repos durant une quinzaine de jours.

Au bout de 5 jours, sont apparus quelques hexagones.

Après 10 jours, de nombreux hexagones étaient en formation.

Après 2 semaines, le précipité n'était plus formé que d'hexagones (fig. 18).

Ce produit a été essoré avec facilité, puis séché sous vide, sur CaCl_2 anhydre.

12 gr. en ont été obtenus; l'analyse a donné la formule suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.7\text{H}_2\text{O}$.

Du reste le nombre de molécules d'eau est variable d'une préparation à une autre pour des conditions de dessiccation identiques, c'est ce qui explique la diversité des hydrates trouvés par différents auteurs :

$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.7\text{H}_2\text{O}$	(Lafuma et Salmoni)
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.7,5\text{H}_2\text{O}$	(Koyanagi)
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.8\text{H}_2\text{O}$	(Assarson et Koyanagi)
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.9\text{H}_2\text{O}$	(Assarson et Salmoni)
$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.11\text{H}_2\text{O}$	(Salmoni)

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

1^o *Chauffage à température croissante* (fig. 11).

Nous sommes partis de l'aluminate contenant $7\text{H}_2\text{O}$.

Au début de l'essai, $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.7\text{H}_2\text{O}$, contrairement aux prévisions, augmente de poids car il adsorbe presque 0 mol, 5 d'eau. En effet, placé dans une atmosphère saturée d'humidité, cet hydrate gagne environ 1 mol. d'eau en 1/4 d'heure et 2 molécules en 4 heures.

A 65° la déshydratation commence.

A 150° il y a sur la courbe une inflexion laissant supposer l'existence d'un hydrate à 4 ou $5\text{H}_2\text{O}$.

A 350° il se forme un hydrate à $1\text{H}_2\text{O}$, car en continuant à chauffer on remarque l'existence d'un *palier* ne disparaissant qu'à 400° .

A 600° la déshydratation est presque complète car il ne reste plus que $0,19\text{H}_2\text{O}$.

ALUMINATE BICALCIQUE HYDRATÉ.
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

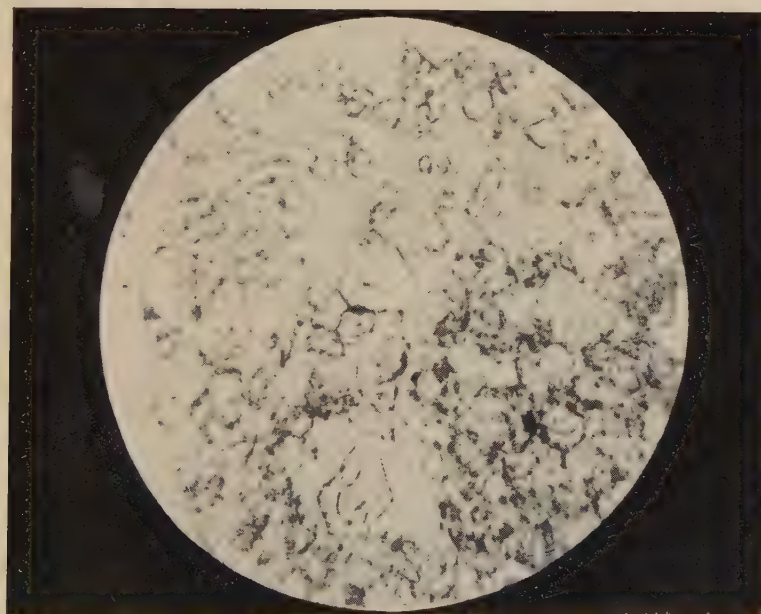


Fig. 4 N. — (Grossissement 800) avant chauffage.

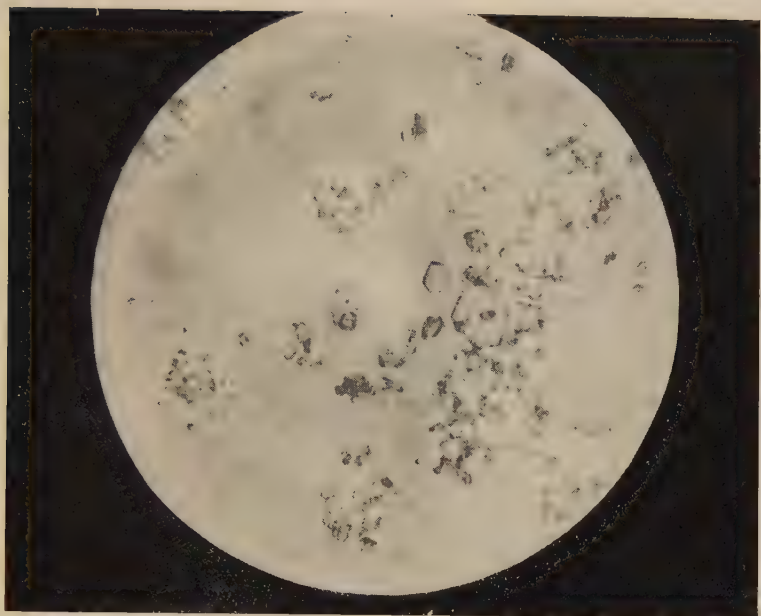


Fig. 19. — (Grossissement 520) après chauffage à 1300.

2° *Chauffage à température constante.*

En maintenant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à une température constante de 120° à 130° le nombre de molécules d'eau se fixe à 5, au bout d'une heure, et reste à cette valeur jusqu'à la fin de l'expérience dont la durée a été de 4 heures.

L'hydrate soupçonné, à 4 ou 5 H_2O , par la méthode de M. Guichard, renferme donc exactement $5\text{H}_2\text{O}$.

Mylius (3) a déjà signalé un hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$. Nous voyons, d'après nos expériences, que les 4 premières molécules d'eau qu'il renferme sont de l'eau de constitution et, particulièrement la dernière molécule est de l'eau de constitution du type eau des hydroxydes réversibles analogue à celle renfermée dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Remarque. — Après examen au microscope du résidu de cet aluminat porté à 150° seulement, nous avons retrouvé les hexagones intacts (fig. 19).

Ainsi : 1°, jusqu'à 150° la transformation des hydrates d'aluminat bicalcique n'a pas d'influence sur la forme cristalline et cependant, en général, les divers *hydrates* d'un même sel cristallisent dans des systèmes différents.

2° Un phénomène curieux est à noter : la faculté de l'hydrate primitif à $7\text{H}_2\text{O}$ d'adsorber de l'eau.

Ces remarques font penser à une analogie entre l'aluminat bicalcique et les zéolites que Lafuma avait déjà signalées.

En effet, nous avons vu que les zéolites présentent les particularités suivantes :

1° Durant leur déshydratation, elles gardent leur réseau cristallin;

2° Remis dans une atmosphère humide, les zéolites reprennent graduellement de l'eau;

3° Elles n'ont pas de tension de dissociation invariable, pour une température donnée.

Ainsi les molécules d'eau, renfermées dans l'aluminat bicalcique et dont la *quantité dépasse $5\text{H}_2\text{O}$* , sont de l'eau *zéolitique*.

B. — MÉTHODE STATIQUE

1^o Essais à 20°.

Nous sommes partis d'un aluminat contenant $7,8\text{H}_2\text{O}$. Pour des atmosphères dont les tensions de vapeur sont supérieures à 5 mm. 8, l'aluminat bicalcique prend de l'eau jusqu'aux environs d'une limite de $9\text{H}_2\text{O}$ (fig. 12, courbe 3).

Pour des tensions inférieures à 5 mm. 8, la courbe présente une plus grande pente. Pour une atmosphère de tension nulle, il y a un point d'ordonnée égal à $5\text{H}_2\text{O}$.

Cette méthode confirme donc le résultat obtenu précédemment, quant à l'existence de l'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$.

La courbe ressemble à une courbe d'adsorption.

Le phénomène n'est pas parfaitement réversible comme le montre la courbe de réhydratation (fig. 12, courbe 3'). Il faut remarquer que, quel que soit le degré d'hydratation (de 5 à $9\text{H}_2\text{O}$), nous avons toujours vu au microscope des lamelles hexagonales.

2^o Essais à 80°.

Nous sommes partis d'un hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ obtenu en laissant pendant quatre jours un aluminat de degré d'hydratation supérieur, sous vide, sur chlorure de calcium anhydre.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométri- ques.....	152	72	23,5	3,9	milieu sec tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molé- cule de sel anhydre.....	7,66	6,81	5,29	4,95	4,82

Nous voyons encore que le *degré d'hydratation dépend beaucoup du milieu* dans lequel se trouve la substance.

Dans les milieux de tension très faible, il se forme l'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$ légèrement effleuré.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES (fig. 13).

1^{er} Essai (Courbe 2).

Nous avons déshydraté $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ légèrement hu-

mide (en tout $7,26\text{H}_2\text{O}$) en présence de l'anhydride phosphorique.

Nous avons retrouvé ce qui a été précédemment établi : 2,26 molécules d'eau ont été éliminées facilement; 1 heure a suffi.

Après cela, aussi longtemps que nous avons prolongé l'expérience, le poids de substance n'a plus varié.

L'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$ est donc bien stable.

2^e Essai (Courbe 2').

Nous avons placé $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{CaO}.5\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu de tension de vapeur d'eau de 14 mm. 5.

Après 7 minutes, la substance a gagné $2\text{H}_2\text{O}$.

A la limite, après deux jours, l'aluminate bicalcique contenait un peu plus de $8\text{H}_2\text{O}$.

Ces résultats sont en accord avec ceux précédemment établis.

Nous voyons que les équilibres sont obtenus beaucoup plus rapidement qu'avec l'aluminate tétracalcique hydraté.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

L'examen de l'aluminate bicalcique hydraté démontre nettement son caractère zéolitique.

Il renferme seulement 5 molécules d'eau de constitution.

Les méthodes employées nous ont laissé présumer l'existence d'hydrates à 6, 7, 8 et $9\text{H}_2\text{O}$. Ceux-ci ne sont, à notre avis, que des pseudo-hydrates : la proportion d'eau qu'ils contiennent n'est pas toujours parfaitement définie, et ils sont pour la plupart hygroscopiques dans l'atmosphère ordinaire.

L'expulsion des molécules d'eau dont le nombre dépasse $5\text{H}_2\text{O}$ n'affecte pas l'aspect des cristaux hexagonaux.

Tout semble ainsi prouver que ces molécules d'eau sont de l'eau zéolitique.

L'étude des diagrammes aux rayons X confirmera cette interprétation.

CHAPITRE III

RECHERCHE DES HYDRATES DES COMBINAISONS DU SULFATE DE CALCIUM ET DU CHLORURE DE CAL- CIUM AVEC LES ALUMINATES DE CALCIUM.

SULFOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.3\text{SO}_4\text{Ca}.n\text{H}_2\text{O}$

Ce sel double a été découvert par Candlot (33) et étudié par Le Chatelier (19), Michaelis (34), Deval (35), Bied (36), Rebuffat (37), Klein et Philipps (38), Martin (39), Lerch, Ashton et Bogue (40), Travers et Sehnoutka (41) et Mlle Foret (42).

Le nombre de molécules d'eau d'hydratation varie beaucoup suivant les auteurs, mais en général, il oscille autour de $30\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — Dans la préparation que nous avons faite de ce sel pour la suite de nos expériences, nous avons observé certains phénomènes curieux qui valent d'être notés.

Nous sommes partis du sulfate d'aluminium hydraté qui a été chauffé de 350 à 400° pour chasser toute l'eau et tout l'acide sulfurique qui aurait pu être en excès.

6 gr. de sulfate anhydre, ainsi préparé, ont été dissous dans 750 c.c. d'eau bouillie.

Cette solution obtenue a été versée dans 9.000 c.c. d'eau de chaux saturée. Un précipité floconneux s'est formé immédiatement.

Pour toujours être en présence d'un excès de CaO, afin d'éviter toute décomposition, 1 gr., de chaux vive pure, a été ajouté.

SULFOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ
 $Al_2O_3 \cdot 3 CaO \cdot 3 SO_3 \cdot Ca \cdot 30 H_2O$.

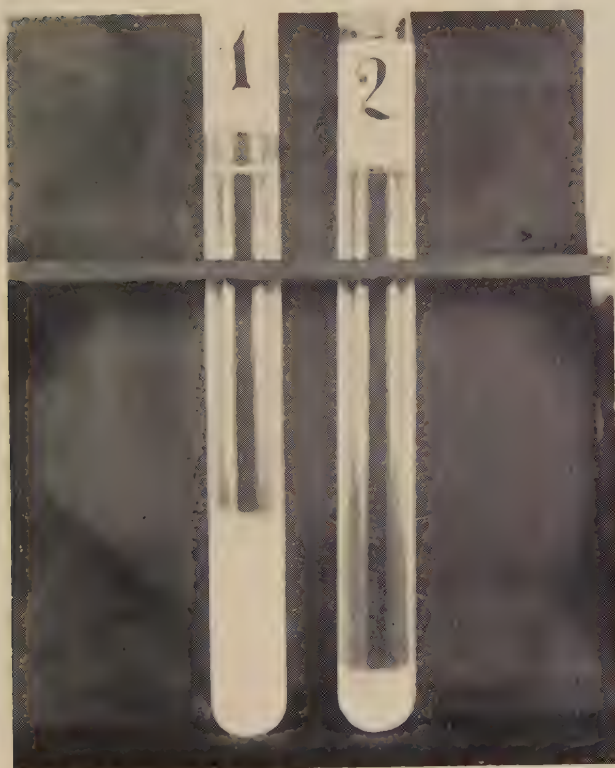


FIG. 20

1. Aspect à l'œil nu du sel double, avant agitation.
2. » » » , après agitation.

SULFOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ.
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot \text{Ca} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$.

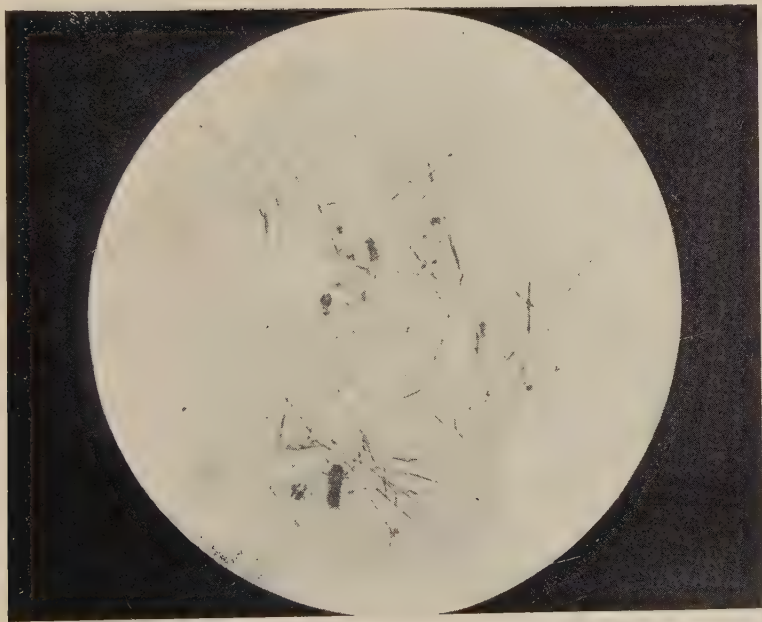


FIG. 21. — (Grossissement 120)
 Longues aiguilles, avant agitation.

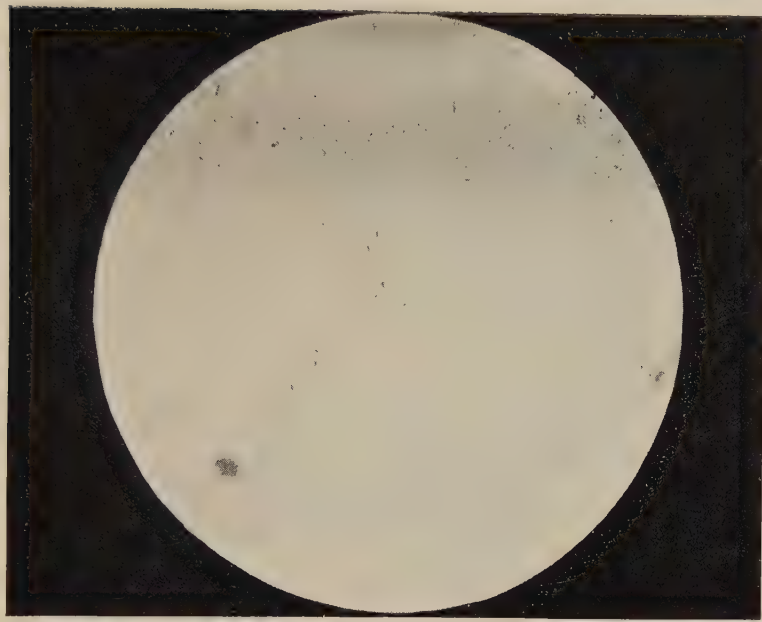


FIG. 22. — (Grossissement 120).
 Aiguilles brisées, après agitation.

Au bout d'une heure, le volume occupé par le précipité n'était pas considérable. Au microscope on voyait une masse de cristaux biréfringents informes.

Le mélange précipité eau-mère, a été agité de nouveau, puis laissé déposé pendant 3 heures; le produit occupait alors un volume plus grand que précédemment.

Nous avons, une fois de plus, opéré de la même façon.

Au bout de 16 heures, le volume apparent du sulfoaluminate était important.

A ce moment, au microscope, apparaissaient de très belles aiguilles (fig. 21).

En renouvelant sur ce corps les expériences que Dubrisay et Lafuma avaient réalisées sur l'aluminate tricalcique de Travers, nous avons constaté que le gonflement de la substance était dû à la formation des longues aiguilles s'enchevêtrant.

En effet, en agitant pendant plusieurs heures ces aiguilles en suspension dans leur eau-mère (fig. 20, tube n° 1 et fig. 21), nous avons remarqué qu'après cette opération, le volume apparent était beaucoup moins grand par suite de la cassure des aiguilles (fig. 20, tube n° 2 et fig. 22).

Ces résultats confirment nettement le foisonnement observé sur certains mortiers hydrauliques et tels que nous-même les enregistreront, lors de l'étude de l'hydratation du ciment super-cilor.

La matière a été séchée sous vide en présence de CaCl_2 anhydre pendant 24 heures.

18 gr. de sel double ont été obtenus. L'analyse a donné la formule suivante :



D'après plusieurs auteurs, ce sel de calcium est hexagonal.

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

1^o *Chauffage à température croissante* (fig. 23).

En expérimentant le corps ci-dessus, nous avons constaté

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation du sulfoaluminate et du chloroaluminate de calcium hydratés.

Tableau de mesures (fig. 23).

Sulfoaluminate de calcium hydraté.

Températures.....	27°	50°	68°	98°	110°	124°	130°	135°	143°5	150°
Molécules d'eau restant pour une molécule de sel anhydre.....	29,7	29,7	29,35	27,7	24	17,65	15,9	13,75	10,25	8,65
Températures.....	157°	164°	170°	198°	220°	262°5	286°	350°	497°	610°
Molécules d'eau restant pour une molécule de sel anhydre.....	7,4	6,9	6,3	5,3	4,65	3,7	3,3	2,5	1,8	1,38

Chloroaluminate de calcium hydraté.

Températures.....	27°	102°	106°	109°	122°	134°5	139°	146°	155°	164°	172°5	190°	209°
Molécules d'eau restant pour une molécule de sel anhydre.....	10,2	10,05	10	9,95	9,65	9	8,7	8	7,45	6,9	6,35	6	6
Températures.....	233°	250°	272°	280°	295°	300°	307°5	318°	325°	340°	390°	470°	610°
Molécules d'eau restant pour une molécule de sel anhydre.....	6,1	6,1	5,9	5,8	5,3	5	4,45	3,4	3	2,35	1,8	1,45	1,27

DEHYDRATION DU SULFOALUMINATE ET DU CHLOROALUMINATE DE CALCIUM HYDRATES Méthode de M^r Gaichard

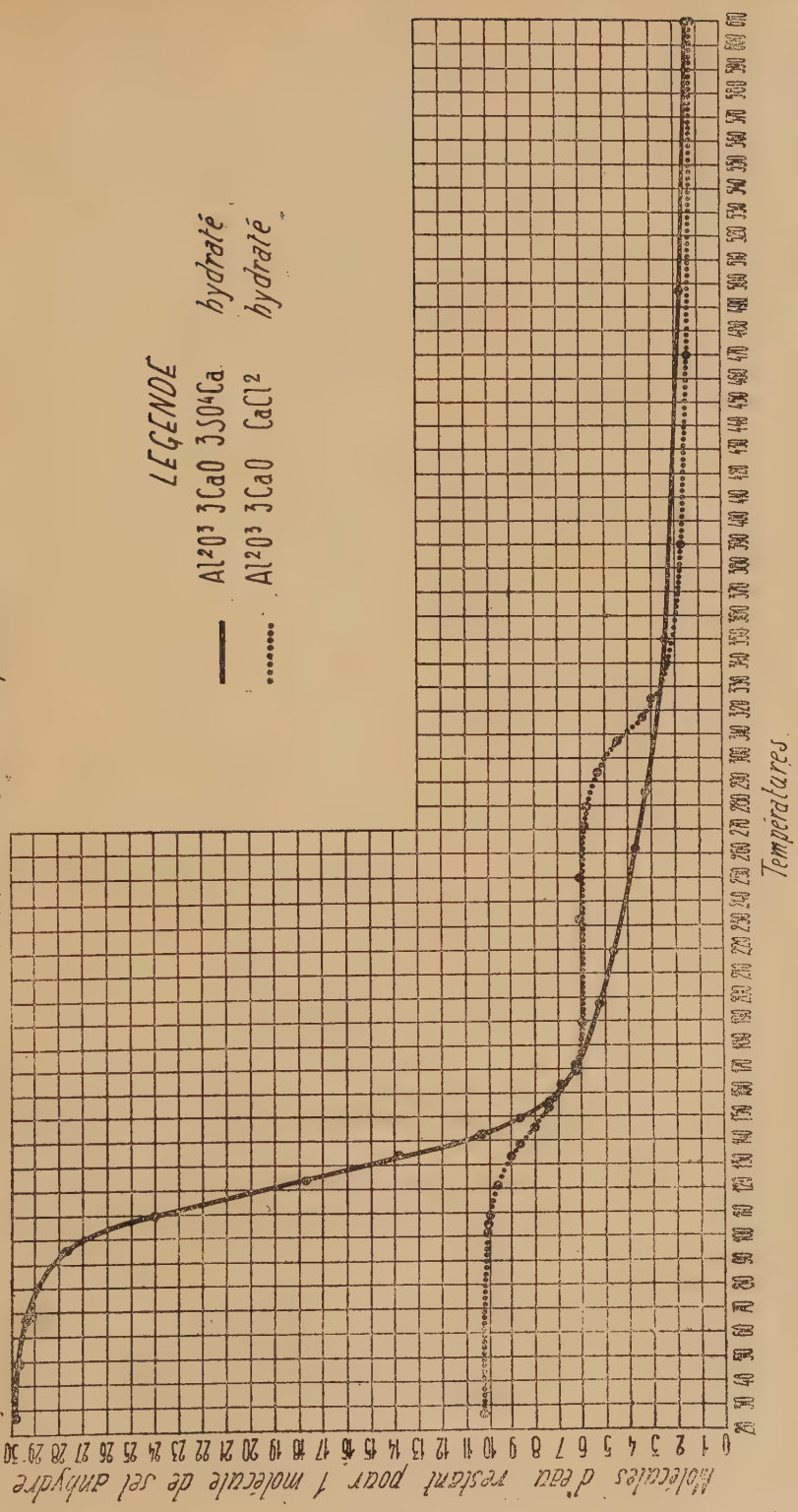


Fig. 23.

Températures.

que l'hydrate primitif se dissociait à 50° comme le montre la courbe ci-jointe.

A partir de cette température, la déshydratation devient rapide, mais vers 150° il y a ralentissement; les dernières molécules d'eau partent difficilement.

A 350° , il reste encore $2,5\text{H}_2\text{O}$.

A 600° , le sel de Candlot renferme encore un peu plus d'une molécule d'eau.

2^o Chauffage à température constante.

Le changement de direction, observé sur la courbe précédente vers 150° , a attiré notre attention.

Nous avons maintenu pendant 3 heures et demie le sel de Candlot à 145° ; après 50 minutes de chauffage, le nombre de molécules d'eau se fixe aux environs de 6,5 et reste à ce point durant toute la suite de l'expérience. On se trouve en présence d'un hydrate à $6,5\text{H}_2\text{O}$.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Lerch, Ashton et Bogue. Ces auteurs étaient partis d'un sulfoaluminate contenant 31 molécules d'eau.

Ils ont remarqué qu'en le chauffant à 110° , il perdait $24\text{H}_2\text{O}$, avec variation continue des propriétés optiques, ce qui est, nous l'avons vu, un caractère des zéolites.

B. — MÉTHODE STATIQUE

1^o Essais à 20° .

La courbe indique que l'hydrate à $30\text{H}_2\text{O}$ est très stable (fig. 12, courbe 4).

Placé dans un milieu dont la tension de vapeur est inférieure à 2 mm. 24, le sel Candlot perd une grande quantité d'eau; pour une tension de 0 mm. 85, il renferme un peu plus de $11\text{H}_2\text{O}$.

Dans une atmosphère sèche, la déshydratation s'arrête à $7,8\text{H}_2\text{O}$. C'est un hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ légèrement dissocié.

La courbe de réhydratation montre que le phénomène est

très incomplètement réversible (fig. 12, courbe 4'), sans doute par suite de faux équilibres.

2^o Essais à 80°.

En partant de l'hydrate à $30\text{H}_2\text{O}$, nous avons obtenu les résultats suivants :

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques	152	72	25,5	3,9	milieu sec tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule de sel anhydre.....	30,68	27,55	25,34	8,15	6,5

Il n'y a que les cinq premières molécules d'eau qui soient relativement faciles à enlever.

Il faut une tension inférieure à 25 mm. 5 pour éliminer les autres.

En milieu sec, il se forme l'hydrate à $6,5\text{H}_2\text{O}$.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES (fig. 13).

1^{er} Essai: (Courbe 3).

Nous avons effectué la déshydratation en présence de l'anhydride phosphorique.

Elle est très rapide jusqu'à ce qu'un *taux d'hydratation de $9,5\text{H}_2\text{O}$ environ ait été atteint.*

Il y a ralentissement ensuite et à l'équilibre on obtient l'hydrate :



Ce résultat concorde avec celui trouvé par la méthode statique.

2^e Essai:

Nous avons cherché à déterminer si la déshydratation de $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.3\text{SO}_4\text{Ca}.30\text{H}_2\text{O}$ était un phénomène réversible.

Nous avons ajouté de l'eau à l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ de façon à dépasser légèrement la valeur $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.3\text{SO}_4\text{Ca}.30\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons opéré à 20°.

En séchant dans un milieu de tension de vapeur d'eau

égale à 2 mm. 24 de Hg il se forme à nouveau l'hydrate à $30\text{H}^2\text{O}$.

3^e Essai :

Nous avons cherché à déterminer la tension de dissociation à 20° de cet hydrate, qui doit être très faible, puisque dans un milieu de tension de vapeur de 2 mm. 24 de Hg, il n'est pas encore décomposé.

Dans un milieu de tension de vapeur égale à 1 mm. de Hg, il n'y a pas de dissociation.

Dans un milieu de tension de vapeur, égale à 0 mm. 85, il y a dissociation.

La tension de dissociation de l'hydrate à $30\text{H}^2\text{O}$ est donc comprise entre 0 mm. 85 et 1 mm. de Hg.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Les méthodes que nous avons employées laissent présumer l'existence de trois hydrates du sulfoaluminate de calcium respectivement à 30-8 et $6,5\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons noté :

— que la transformation de l'hydrate à $30\text{H}^2\text{O}$ en hydrate à $8\text{H}^2\text{O}$ est difficile, mais est réversible et s'effectue avec variation continue des propriétés optiques, ce qui rapproche ce sel double des zéolites;

— que les hydrates à 8 et $6,5\text{H}^2\text{O}$ ont une tension de vapeur d'eau très faible.

Ces hydrates, trouvés à 8 et $6,5\text{H}^2\text{O}$, dont la teneur en eau est relativement voisine, ne sont en réalité, à notre avis, qu'un même hydrate. Dans cette hypothèse, le pseudo-hydrate à $8\text{H}^2\text{O}$ renfermerait $6,5\text{H}^2\text{O}$ de constitution et $1,5\text{H}^2\text{O}$ zéolitique. Pour obtenir le véritable équilibre, en présence de P^2O^5 , il faudrait attendre longuement.

**



Ce sel a été découvert par Friedel (43) et étudié par Poir-

son (44), Lafuma (21), Lansing S, Wells (22), Travers et Sehnoutka (45) et Mlle Foret (42).

Préparation. — Une solution de chlorure de calcium a été préparée de la façon suivante : 300 gr. de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans le volume minimum d'eau de chaux saturée. La liqueur a présenté, en suspension, un léger précipité que l'on a séparé par filtration. Une solution contenant environ 180 gr. de CaCl_2 pur a été ainsi obtenue.

Celle-ci a été versée dans 300 c.c. de solution d'aluminate monocalcique analogue à celle déjà employée lors de la préparation des aluminates de calcium.

Aussitôt, de l'eau de chaux saturée a été ajoutée au mélange, de façon à avoir une liqueur dont le volume ne dépassait pas 10 litres.

Il s'est formé un précipité qui a été laissé déposé 24 h., puis séché, sous vide, en présence de CaCl_2 anhydre.

Un produit de composition : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a été recueilli.

An microscope, on a observé une masse biréfringente.

D'après plusieurs auteurs, le chloroaluminate de calcium hydraté est hexagonal.

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Essais de chauffage à température croissante et à température constante. (Fig. 23.)

En expérimentant ce corps nous avons constaté la stabilité de l'hydrate initial que montre la courbe ci-jointe.

La dissociation ne commence guère qu'aux environs de 120°.

A 150° un palier, correspondant à un hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$, ne disparaît qu'à 280°.

A 320° la déshydratation se ralentit et à 350° il reste un peu moins de 2 molécules d'eau.

En continuant à chauffer, à partir de cette température, il y a un ralentissement de la déshydratation très net.

A 610°, 1,27.H₂O se trouve encore fixé.

Un essai à une température constante de 340° nous a montré la formation d'un hydrate à 2H₂O.

Friedel, qui a préparé $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ de façon différente à nous-même, a observé « que 4 molécules d'eau nettement distinctes s'éliminent lentement à l'étuve à 105° sans destruction du réseau cristallin et qu'en portant ensuite l'hydrate obtenu à 170-180° le poids ne variait pas ».

Nous sommes en présence du même chloroaluminate dont nous venons de déterminer les limites de stabilité des hydrates à 10 et 6H₂O et dans lequel nous avons découvert un hydrate à 2H₂O.

L'hydrate à 10H₂O, assez stable, semble renfermer de l'eau d'hydratation; mais l'observation de Friedel sur la conservation du réseau cristallin malgré le chauffage à 105° nous laisse supposer que cette eau a plutôt un caractère zéolitique.

Les hydrates à 6H₂O et 2H₂O renferment au contraire de l'eau de constitution du type, eau des hydroxydes réversibles, comme celle existant dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

B. — MÉTHODE STATIQUE

1° Essais à 20° (fig. 12, courbe 5).

La courbe nous montre la stabilité de l'hydrate initial à 10H₂O, car il ne se dissocie que dans un milieu de tension de vapeur égale ou inférieure à 0 mm. 85.

Dans une atmosphère sèche, la déshydratation s'arrête à 6,15H₂O.

Nous retrouvons l'hydrate à 6H₂O.

Le phénomène est parfaitement réversible, la courbe de réhydratation se confondant avec la courbe de déshydratation.

Friedel avait déjà constaté que l'hydrate à 6H₂O « reprenait les 4 molécules d'eau perdues en chauffant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, comme l'eau des zéolites ».

2^o Essais à 80°.

En partant de l'hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$ nous avons obtenu les résultats suivants : (fig. 24).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg, des différents milieux hygrométriques...	152	72	25,5	3,9	milieu sec tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule de sel anhydre	10,35	10	9,84	8,15	5,84

CHLOROALUMINATE DE CALCIUM HYDRATE

Méthode statique essai à 80°

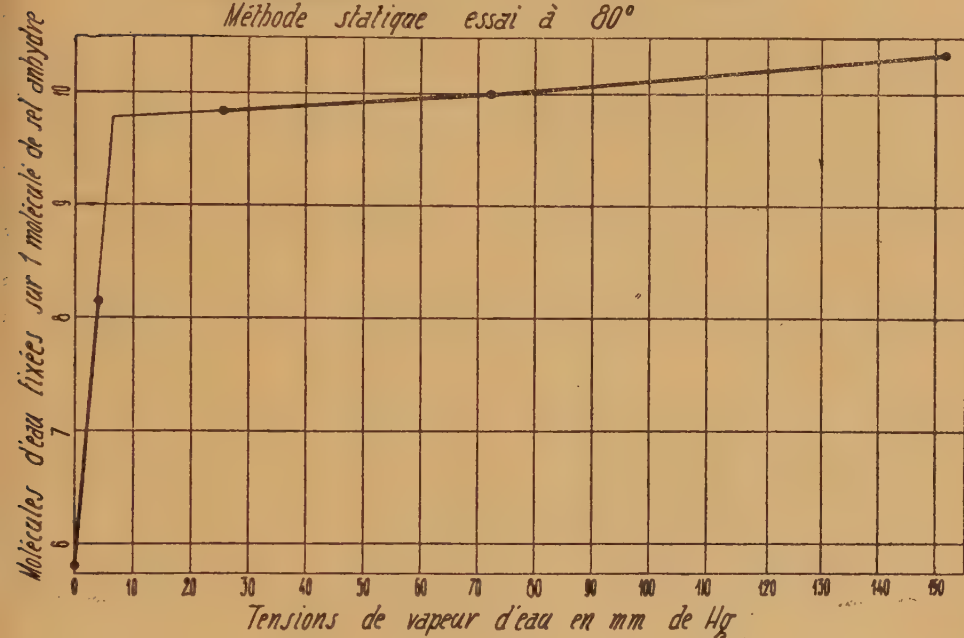


Fig. 24.

La stabilité de l'hydrate primitif est mise en évidence, car celui-ci n'a pas encore disparu dans un milieu de tension de vapeur égale à 25 mm. 5.

Nous pouvons, du reste, estimer la tension de dissociation de cet hydrate en nous reportant au graphique (fig. 24) elle se situe dans les environs de 6 mm., valeur très faible puisqu'à 20° elle est voisine de 0 mm. 85.

En milieu sec, nous retrouvons l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES (Fig. 13).

1^{er} Essai (Courbe 4).

Nous avons effectué la déshydratation en présence d'anhydride phosphorique.

Elle est rapide. Après 1 h. 30, on obtient l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$, déjà mis en évidence par les autres méthodes.

La courbe montre que l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ est stable.

2^e Essai.

Nous avons cherché à déterminer la tension de dissociation à 20° de l'hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$. D'après la méthode statique nous avons vu qu'il n'était pas encore décomposé dans un milieu de tension de vapeur de 0 mm. 85.

Nous avons opéré par tâtonnements et nous avons trouvé que cet hydrate se dissociait, sous vide, en présence de SO_4H^2 à 82 % à 20° , ce qui représente une tension de vapeur d'eau de 0 mm. 2.

3^e Essai (Courbe 4').

Par la méthode statique, nous avons constaté qu'en plaçant l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ dans l'atmosphère de tension égale à 0 mm. 85, il reprenait $4\text{H}_2\text{O}$ facilement.

Nous avons vérifié ce phénomène qui apparente le chloroaluminate aux zéolites.

Nous voyons que la majeure partie de la réhydratation est très rapide (jusqu'à $9\text{H}_2\text{O}$).

Le degré d'hydratation tend, après 1 heure, vers $9,5\text{H}_2\text{O}$.

Pour obtenir $10\text{H}_2\text{O}$ exactement, il suffit d'attendre un temps suffisamment long, comme c'était le cas dans les dessiccateurs.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Nous avons constaté au cours de notre étude :

-- que les méthodes employées laissent prémuser, pour

le chloroaluminate de calcium, l'existence d'hydrates à 10-6 et $2\text{H}_2\text{O}$;

— que les hydrates à 6 et $2\text{H}_2\text{O}$ sont stables et renferment de l'eau de constitution;

— que l'hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$, stable jusqu'à 100° , a une tension de dissociation faible;

— que le phénomène de décomposition de ce dernier hydrate en hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ est réversible.

Tout porterait donc à supposer que l'hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$ contient, en partie, de l'eau d'hydratation et aussi de l'eau de constitution.

Cependant les considérations de Friedel nous invitent à y relever : d'une part, de l'eau zéolitique, et d'autre part de l'eau de constitution.

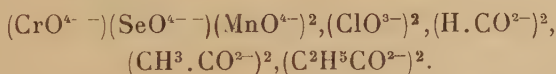
L'étude des diagrammes aux rayons X permettra de confirmer les vues de Friedel.

Analogie des résultats précédents avec ceux obtenus, en substituant au sulfate de calcium: le chromate de calcium; et au chlorure de calcium: le bromure de calcium.

CHROMOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ ET BROMOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ

Mlle Foret (42) a étudié particulièrement les sels doubles de calcium, elle est arrivée à les classer en deux groupes :

1° Ceux du genre $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.3\text{SO}_4\text{Ca}.30\text{H}_2\text{O}$, ou SO_4^{4-} peut être remplacé par ;



2° Ceux du genre $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.\text{CaCl}_2.10\text{H}_2\text{O}$ où Cl^- peut être remplacé par Br^- , — I^- , — NO_3^- — NO_2^- .

Il nous a paru intéressant, afin de vérifier la valeur de cette classification, d'étudier la déshydratation par la méthode cinématique de M. Guichard d'un nouveau sel de chacune des séries; nous avons opéré sur le chromoaluminate et le bromoaluminate de calcium hydratés.

a) $Al^2O^3.3CaO.3CrO^4Ca.30H^2O$ a donné une courbe en tout point analogue à celle du sulfoaluminate de calcium hydraté.

A 50° la déshydratation commence et vers 140° il y a un ralentissement, car la courbe change de direction et sa pente diminue.

b) $Al^2O^3.3CaO.BaBr^2.10H^2O$ a donné une courbe presque superposable à celle du chloroaluminate de calcium hydraté.

La stabilité de l'hydrate initial est certaine, toutefois il se dissocie aux environs de 90° , température un peu inférieure à celle citée plus haut pour $Al^2O^3.3CaO.CaCl^2.10H^2O$

A 170° , débute un palier ne prenant fin qu'aux environs de 280° accusant ainsi un hydrate à $6H^2O$, dont le domaine d'existence est le même que celui trouvé pour l'hydrate analogue du chloroaluminate.

Vers 340° , la déshydratation se ralentit de nouveau. Par un essai à une température constante de 340° , on trouve un hydrate à $2H^2O$.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Les expériences décrites ci-dessus nous ont donc conduit à diviser, avec Mlle Foret, les sels doubles de calcium hydratés en deux catégories.

a) $Al^2O^3.3CaO.3A^2Ca.30H^2O$

b) $Al^2O^3.3CaO.A^2Ca.10H^2O$

où A est un radical ou fraction de radical monovalent.

*
**

Remarque. — Le chromo et le bromoaluminate de calcium hydratés ont été préparés par les procédés énoncés par Mlle Foret, dans sa thèse.

CHAPITRE IV

RECHERCHE DES HYDRATES DU SILICATE MONOCALCIQUE

Le Chatelier (46) a montré que les silicates tri et bi cal-
ciques s'hydratent en donnant toujours naissance au silicate
monocalcique hydraté $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ avec mise en liberté
de chaux.

Thorvaldson et Vigfusson (47) et Koyanagi (48) ont confirmé
ce résultat, cependant Rebuffat (49), Kuhl (50) (51), Flint et
Wells (52), Bogue et Lerch (53), Nacken (54), Keevil et Thor-
valdson (55) ont admis l'existence de silicates bicalcique et
tricalcique hydratés.

En fait, Jolibois et Chassevent (56) et (57) ont retrouvé le
silicate monocalcique hydraté, qui est cristallisé, mais ont
reconnu que ce sel, en présence d'une solution saturée de
chaux, adsorbe cette base en proportion plus ou moins
grande, suivant la durée de contact.

Préparation du silicate monocalcique hydraté.

100 gr. de $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans l'eau de chaux
saturée, il s'est formé un trouble qui a été séparé par filtra-
tion (oxychlorure de calcium insoluble).

Un litre d'une solution dans l'eau bouillie de 30 c.c. de
silicate de sodium du commerce à 35-37°B, a été versé len-
tement dans la liqueur claire obtenue et agitée continuelle-
ment.

Il y a eu précipitation de silicate de calcium qui a été séparé, puis lavé par décantation plusieurs fois dans l'eau de chaux saturée jusqu'à disparition de l'ion Cl, puis essoré et séché sous vide en présence de chlorure de calcium anhydre.

L'analyse a donné la formule suivante :



**

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

1^o Chauffage à température croissante (fig. 25).

On voit, par la courbe, la tendance de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ initial à fixer de l'eau atmosphérique (analogie avec l'aluminate bicalcique hydraté).

La déshydratation commence à 80° environ.

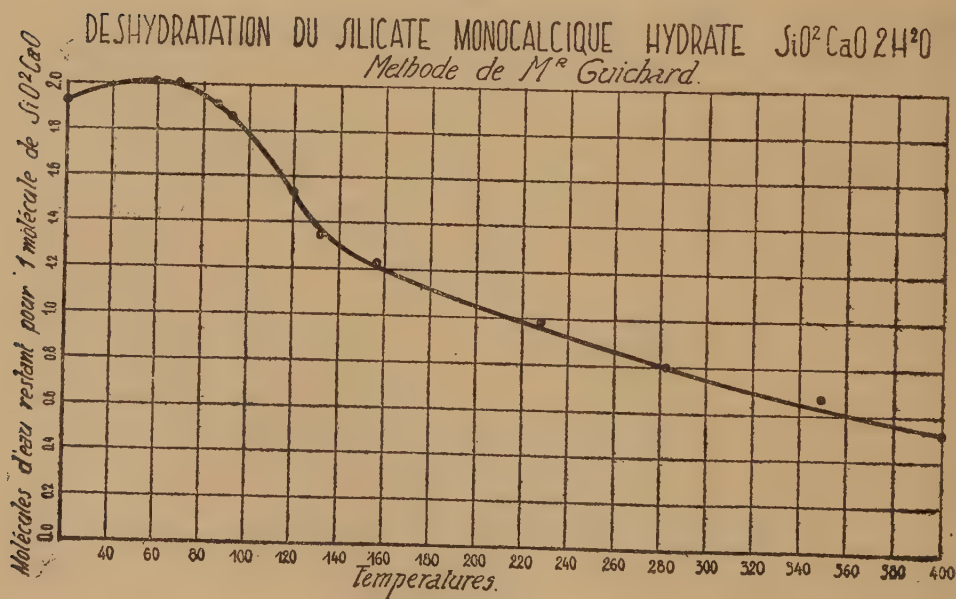


Fig. 25.

Vers 160°, il y a un ralentissement de la déshydratation quand la teneur est de $1\text{H}_2\text{O}$.

A 400° il reste $0,5\text{H}_2\text{O}$.

Si on continue à chauffer, la déshydratation se poursuit lentement.

A 600°, la substance ne renferme plus que $0,12\text{H}_2\text{O}$.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD
Déshydratation du silicate monocalcique hydraté

$\text{SiO}_2.1,18\text{CaO}.1,91\text{H}_2\text{O}$

Tableau de mesures (fig. 25).

Températures ..	20°	60°	70°	66°	93°	120°	133°	144°	157°	200°	229°	283°	350°	400°
Molécules d'eau restant pour une molécule de sel anhy- dre.....	1,91	2	2	1,9	1,86	1,53	1,34	1,265	1,23	1,06	0,99	0,8	0,67	0,51

Remarque. — En partant d'un silicate de composition $\text{SiO}_2.1,31\text{CaO}.2,1\text{H}_2\text{O}$ obtenu en laissant le silicate, préparé comme précédemment, en suspension dans l'eau de chaux saturée pendant 5 mois, on obtient une courbe de déshydratation identique à la précédente. Ceci confirme bien l'hypothèse de Le Chatelier, d'après laquelle la proportion de chaux dépassant 1 molécule, pour 1 molécule de SiO_2 est adsorbée.

2° *Chauffage à température constante.*

Nous sommes partis de $\text{SiO}_2.1,18\text{CaO}.1,91\text{H}_2\text{O}$. En maintenant la température à 145°, après 1 h. 20 de chauffage, il ne reste qu' $1\text{H}_2\text{O}$ fixé à la molécule de silicate, puis ce degré d'hydratation ne change plus jusqu'à la fin de l'expérience, qui a duré 3 h. 20.

B. — MÉTHODE STATIQUE

1° *Essais à 20° (fig. 26).*

Pour des tensions de vapeur d'eau inférieures à 5 mm. 8, le $\text{SiO}_2.1,18\text{CaO}.1,91\text{H}_2\text{O}$ se déshydrate pour donner naissance, en milieu sec, à l'hydrate à $1\text{H}_2\text{O}$ légèrement humide ce que dénote la courbe I.

Au surplus, sur cette courbe, une inflexion prouve l'existence de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$.

Pour des tensions supérieures à 5 mm. 8, de l'eau se fixe sur la substance, sans distinguer une limite pour les tensions les plus fortes, ce qui prouve son caractère zéolitique.

Pour une tension de 14 mm. 5, la substance renferme presque $3\text{H}_2\text{O}$.

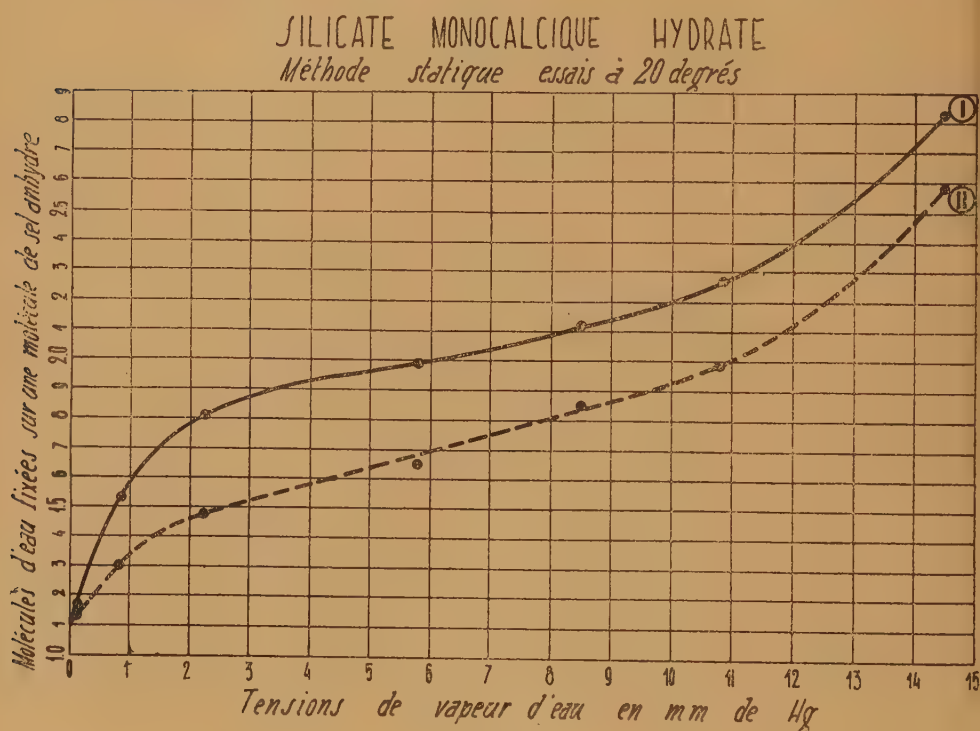


Fig. 26.

La courbe diffère notablement de celles rencontrées jusqu'ici.

En partant de l'hydrate à $1\text{H}_2\text{O}$ on obtient une courbe identique (courbe II) à la précédente, bien que, pour des tensions égales, le taux d'hydratation soit toujours inférieur.

MÉTHODE STATIQUE

Essais à 20°.

Silicate monocalcique hydraté.

Tableau de mesures (fig. 26).

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques									milieu sec
									tension nulle
Molécules d'eau fixées sur 1 molécule de sel anhydre	Essais à partir de l'hydrate à 2H ² O.....	2,83	2,27	2,12	1,985	1,8	1,53	1,17	1,1
	(Courbe I)								
	Essais à partir de l'hydrate à 1H ² O.....	2,585	1,99	1,85	1,65	1,47	1,3	1,13	1,1
	(Courbe II)								

2° Essais à 80°.

Nous sommes partis de SiO².1,31CaO.2,1H²O.

Les résultats obtenus ont été les suivants.

Tensions de vapeur d'eau en mm. de Hg des différents milieux hygrométrique.....					Milieu sec
					Tension nulle
Molécules d'eau fixées sur une molécule de sel anhydre.....	1,52	72	25,5	3,9	
	1,98	1,89	1,62	1,21	1,05

L'hydrate à 1H²O est retrouvé.

Pour les plus fortes tensions, le nombre de molécules reste fixé à une limite de 2H²O.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION

DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES (fig. 27).

1^{er} Essai (Courbe I).

Nous sommes partie du silicate de calcium hydraté SiO².1,31CaO.2,1H²O.

Après 3 heures de déshydratation, la substance renferme : 1,2H²O.

Ce degré d'hydratation subsiste quand la substance est laissée en présence de P²O⁵ pendant 1 semaine.

Nous retrouvons donc l'hydrate : SiO²CaO.1H²O légèrement humide.

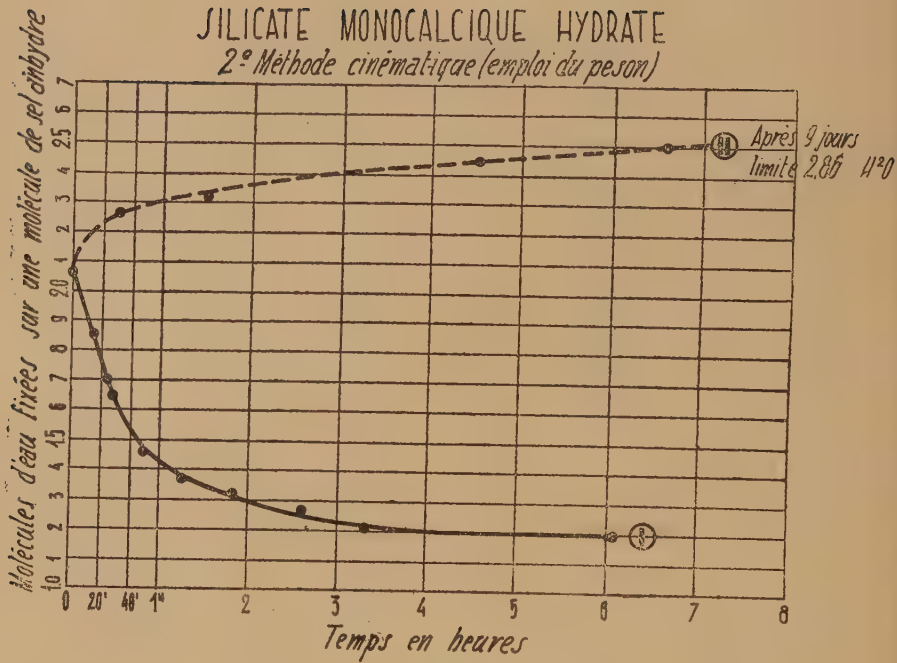


Fig. 27

**MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES**

Silicate monocalcique hydraté.

Tableau de mesures (fig. 27).

*Déshydratation de $\text{SiO}_2\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
en présence de P^{2}O^5 (Courbe I).*

Temps.	0 h.	0 h. 15	0 h. 23	0 h. 28	0 h. 50	1 h. 16	1 h. 50	2 h. 36	3 h. 20	6 h. 4
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	2,06	1,85	1,7	1,65	1,6	1,567	1,52	1,27	1,22	1,2

Hydratation de $\text{SiO}_2\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*dans un milieu de tension de vapeur de 14 mm. 5
(Courbe II).*

Temps.....	0 h.	0 h. 30	1 h. 30	4 h. 30	6 h. 38	9 j.
Molécules d'eau restant pour 1 mo- lécule de sel anhydre.....	2,06	2,26	2,32	2,44	2,5	2,86

2^e Essai (Courbe II).

Nous avons humidifié : $\text{SiO}_2.1,31\text{CaO}.2,1\text{H}_2\text{O}$ dans un milieu de tension de vapeur d'eau de 14 mm. 5.

La substance fixe de l'eau rapidement au début pour atteindre la limite $2,86\text{H}_2\text{O}$ après 9 jours. Ce résultat est identique à celui trouvé par la méthode statique.

Le caractère zéolitique de ce silicate de calcium hydraté est mis en évidence.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

Nous remarquons, d'après les expériences décrites ci-dessus, qu'il existe pour le silicate monocalcique :

- un hydrate à $1\text{H}_2\text{O}$ renfermant de l'eau de constitution;
- un hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$, dont la teneur en eau n'est pas très fixe. Cet hydrate est, en effet, hygroscopique et a tendance à s'emparer d'eau semblant posséder un caractère zéolitique.

CHAPITRE V

RECHERCHE DES HYDRATES DU SULFATE DE CALCIUM

La matière première utilisée a été le sulfate de calcium hydraté $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Résultats expérimentaux.

A. — MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

1^o *Chauffage à température croissante*

(fig. 28).

Nous avons, tout d'abord, opéré avec le sulfate précipité.

Nous constatons, par la courbe, la stabilité de l'hydrate initial qui ne se dissocie qu'à 100°.

A 170°, le sulfate est devenu anhydre sans qu'à aucun moment ne se remarque sur la courbe, un palier ou tout au moins une inflexion prouvant l'existence de l'hydrate à $1/2\text{H}_2\text{O}$.

DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HYDRATE $SO^4Ca.2H^2O$ SULFATE PRECIPITÉ

Méthode de M^r Guichard

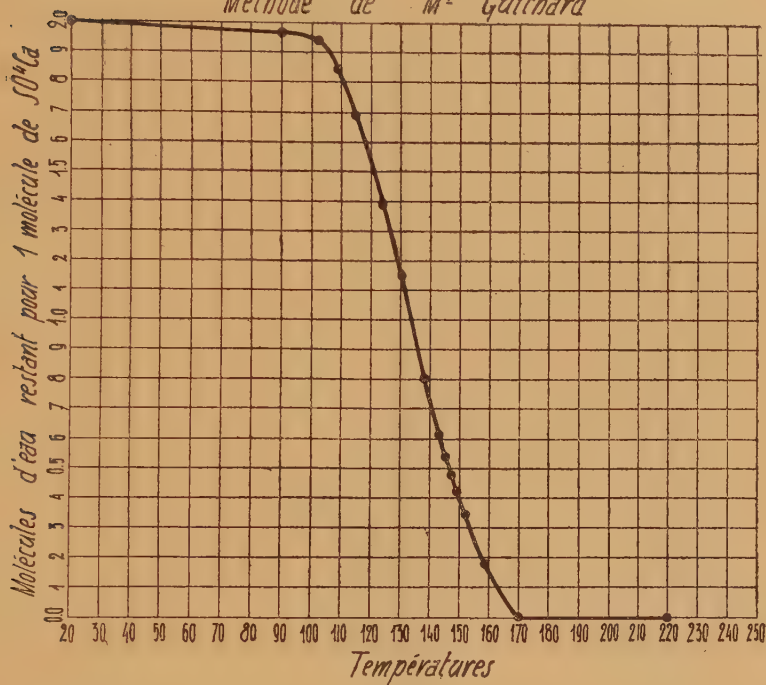


Fig. 28.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation du sulfate de calcium hydraté $SO^4Ca.2H^2O$.

Tableau de mesures (fig. 28).

Températures...	20°	90°	102°	109°	115°	124°	130°	138°	143°	145°	147°	149°	152°	159°	170°	220°
Molécules d'eau restant pour 1 molécule de sel anhydre.....	2	1,96	1,94	1,84	1,69	1,38	1,15	0,8	0,65	0,54	0,48	0,42	0,34	0,28	0	0

Afin de vérifier ces résultats, un nouvel essai a été réalisé, mais au lieu de contrôler les variations de poids de la matière, nous avons continuellement relevé sa température au cours de la déshydratation.

*Déshydratation du sulfate de calcium hydraté $SO^4Ca.2H^2O$.
Tableau de mesures (fig. 29).*

Temps	Température du four	Température de substance la
0 h.	10°	10°
0 h. 8	20°	20°
0 h. 14	30°	28°
0 h. 23	37°	35°
0 h. 30	42°5	40°5
0 h. 35	47°	44°
0 h. 49	56°	54°
0 h. 56	60°5	58°
1 h. 1	64°	61°5
1 h. 8	68°5	66°
1 h. 15	73°5	71°
1 h. 20	77°	74°5
1 h. 25	81°	78°5
1 h. 33	87°	84°
1 h. 37	91°	87°
1 h. 41	94°	90°
1 h. 45	98°	93°5
1 h. 50	102°	97°5
1 h. 51	105°	99°
1 h. 54	106°	100°
1 h. 57	109°	102°
2 h.	112°	104°5
2 h. 3	115°	107°
2 h. 9	120°	110°5
2 h. 15	126°	114°
2 h. 20	130°5	116°
2 h. 25	137°	119°
2 h. 30	144°	121°
2 h. 35	151°5	123°5
2 h. 40	159°5	126°
2 h. 45	165°	128°
2 h. 53	179°	134°
2 h. 56	186°	141°
3 h.	193°	154°
3 h. 5	204°	168°
3 h. 10	213°	174°
3 h. 15	220°	202°
3 h. 20	226°	216°5
3 h. 25	231°	225°
3 h. 28	233°	229°
3 h. 30	234°	231°
3 h. 33	236°	233°5
3 h. 35	237°5	235°
3 h. 39	240°	237°5
3 h. 40	241°	238°5

Sur le graphique (fig. 29) les températures ont été portées en abscisses et les temps en ordonnées.

Jusqu'à 100°, les températures du four et du sulfate sont à peu près égales, mais à partir du moment où l'hydrate à $2H^2O$ se dissocie, il y a, au même instant, un écart très net entre les deux températures, le maximum obtenu est

d'environ 50°; à ce moment le four est à 180° et la substance à 130°. Puis, les 2 courbes se rapprochent pour coïncider vers 230°.

DESHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM HYDRATE $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ SULFATE PRÉCIPITÉ

Courbe des températures du four

Courbe des températures de la substance

I

II

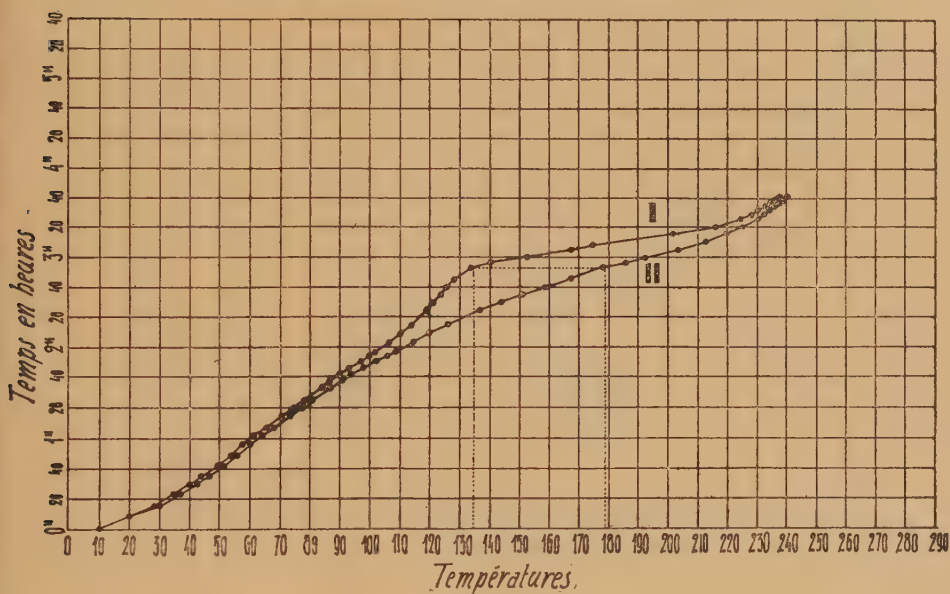


Fig. 29.

Il n'existe aucun autre écart faisant supposer l'existence de l'hydrate à $1/2\text{H}_2\text{O}$.

2° Chauffage à température constante.

Le sulfate précipité a été chauffé pendant 2 h. 40 à 135°. Au bout d'une heure, il était complètement déshydraté, sans que l'on ait observé la transformation en hydrate à $1/2\text{H}_2\text{O}$.

Remarque. — Les mêmes expériences ont été réalisées, de nouveau, en employant du gypse en poudre très fine ou de la pierre à plâtre ne passant pas au tamis n° 70, c'est-à-

dire avec des substances dont la grosseur du grain était très différente; les résultats ont été identiques à ceux des deux cas précédents.

Ainsi, en conclusion, il ne se forme pas $\text{SO}^4\text{Ca}.1/2\text{H}^2\text{O}$, en chauffant du sulfate de calcium bihydraté sous la pression ordinaire et en milieu sec, ce qui est en accord avec les travaux de Jolibois et Chassevent (58).

Ces auteurs ont déshydraté du gypse et ont obtenu du sulfate anhydre en opérant à la pression ordinaire et dans un courant d'air sec; ils n'ont seulement rencontré $\text{SO}^4\text{Ca}.1/2\text{H}^2\text{O}$ qu'en chauffant $\text{SO}^4\text{Ca}.2\text{H}^2\text{O}$ dans un courant de vapeur d'eau, sous la pression ordinaire et au-dessous de 200° .

B. — MÉTHODE STATIQUE

On a toujours employé le gypse.

1^o Essais à 20° (fig. 30)

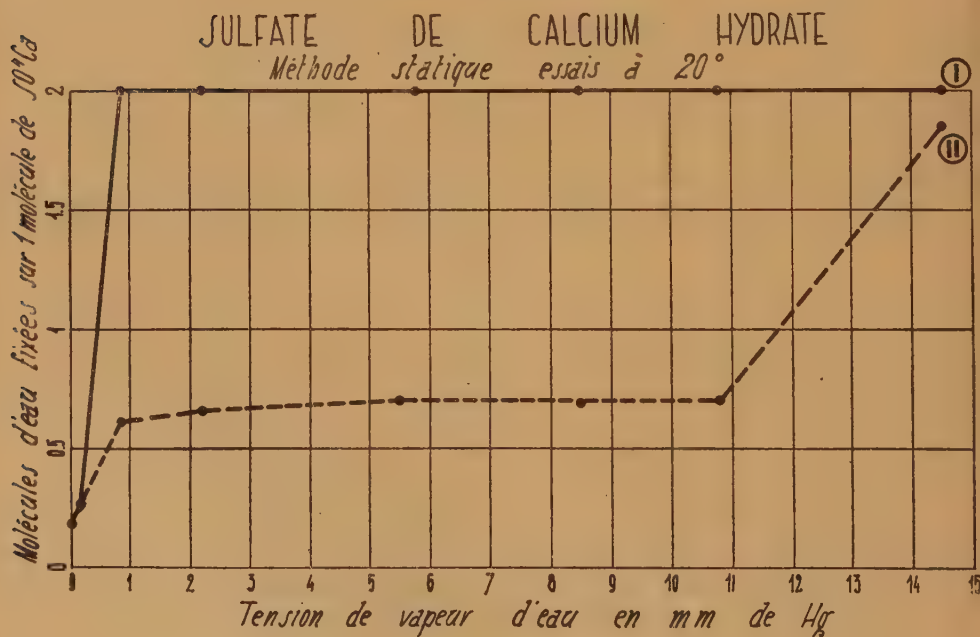


Fig. 30.

20°. Le degré d'hydratation de la substance est à peu près proportionnel à la tension de vapeur du milieu dans lequel elle se trouve.

Il n'y a pas de semi-hydrate.

C. — MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES

(Fig. 31).

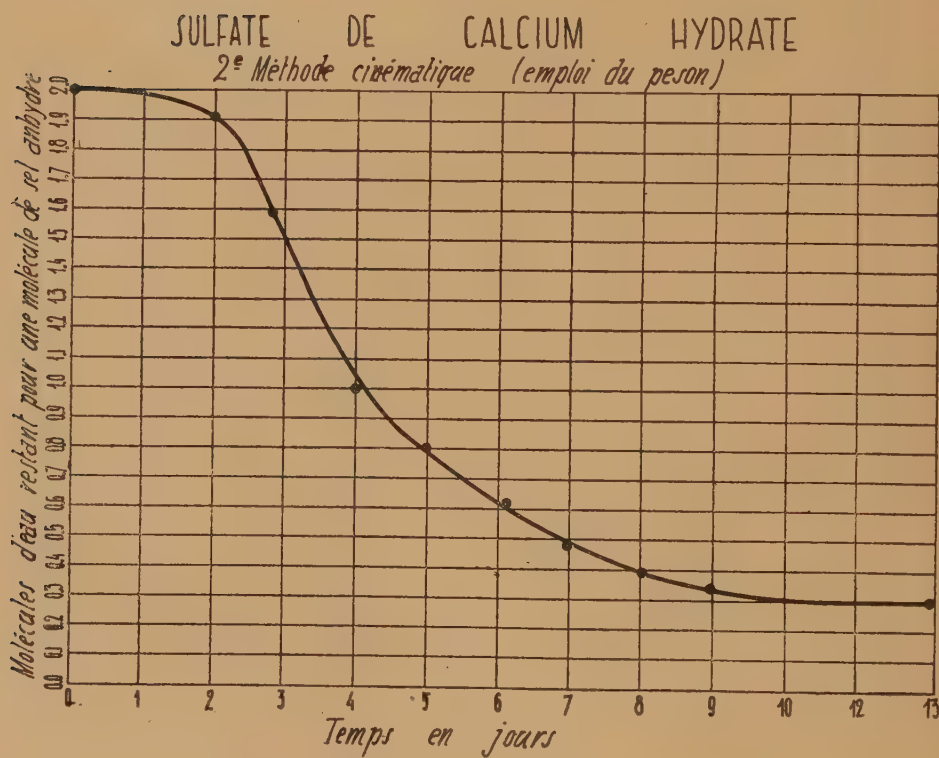


Fig. 31.

Nous avons effectué la déshydratation de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en présence de l'anhydre phosphorique.

Elle est très lente. Au bout de deux jours, la perte d'eau est négligeable, ce qui prouve la stabilité de l'hydrate initial.

Ensuite, la déshydratation s'accélère un peu, mais la vitesse n'est pas comparable aux vitesses obtenues avec les autres sels étudiés : au lieu de compter en heures, il faut compter en jours.

Après 9 jours, le sulfate de calcium contient $0,3\text{H}_2\text{O}$. L'apparition de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ne se manifeste par aucun point singulier.

La déshydratation semble s'arrêter à $0,3\text{H}_2\text{O}$. Il est vrai, que dans les expériences avec les dessiccateurs où l'attente a été plus longue, le sulfate de calcium renfermait encore $0,2\text{H}_2\text{O}$.

Cet essai confirme seulement l'existence de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

MÉTHODE CINÉMATIQUE A TEMPÉRATURE ET TENSION
DE VAPEUR D'EAU CONSTANTES
(Emploi du peson).

Déshydratation du sulfate de calcium hydraté
 $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tableau de mesures (fig. 31).

Temps en jours...	0 j.	2 j.	2 j.	19 h.	3 j.	4 j.	5 j.	6 j.	6 j.	4 h.	7 j.	8 j.	9 j.	12 j.
Molécules d'eau res- tant pour 1 moléc. de selan- hydre...	2	1,91	1,59	1,5	1,06	0,804	0,666	0,62	0,48	0,39	0,34	0,3		

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION

L'hydratation du sulfate de calcium a fait l'objet de plusieurs études intéressantes; nous avons pensé toutefois bon de publier nos résultats, car la méthode cinématique de M. Guichard a permis de confirmer les résultats Jolibois et Lefebvre (58), et la méthode statique, de donner des précisions sur les équilibres des deux hydrates, à 2 et $0,5\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE VI

APPLICATION A LA CHIMIE DES CEMENTS

Etude des ciments hydratés par les méthodes cinématique et statique.

Les aluminates et sels doubles de calcium hydratés dont nous avons précédemment étudié les hydrates, se forment au cours de la prise des ciments. Il nous a paru, utile, de faire sur des ciments hydratés, des recherches analogues à celles réalisées sur des corps définis (*), afin d'en relever les similitudes.

Nous avons placé six ciments différents pulvérisés, dans des flacons, en présence d'un grand excès d'eau; nous les avons agités, de temps en temps, surtout au début, afin d'éviter toute prise en masse.

Au bout de trois à quatre mois, les produits hydratés ont été essorés et séchés sur du chlorure de calcium anhydre pendant une semaine.

Ce sont les ciments hydratés, ainsi obtenus, qui ont été examinés.

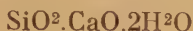
*¹
**

CIMENT EXTRA BLANC (LAFARGE)

Ce ciment est presque exclusivement constitué par de la silice et de la chaux. Il n'y a, pratiquement, pas d'alumine.

(*) Les essais ont été uniquement réalisés par la méthode cinématique de M. Guichard et la méthode statique des dessiccateurs à la température de 20°.

Par hydratation, il doit se former



et



Au microscope se distinguent des fragments d'hexagones d'hydroxyde de calcium.

La perte au feu de la substance à 800° est de 21 % de son poids initial; c'est la plus faible valeur obtenue parmi tous les ciments étudiés; ce qui est très compréhensible, étant donné le faible degré d'hydratation des corps purs qui constituent celui-ci.

Etude de l'hydratation.

1° Par la méthode cinématique de M. Guichard (fig. 32).

Au début, le ciment hydraté fixe de l'eau. Le gain maximum est de 3 % alors que la température est de 60°.

D'après ce qui a été vu précédemment, ce phénomène est dû à la présence du silicate monocalcique hydraté très hygroscopique.

A 100°, la substance reprend sa teneur initiale en eau.

Vers 160°, la courbe change de direction, la pente diminue, semblablement à celle de $\text{SiO}^2.\text{CaO}.2\text{H}^2\text{O}$.

La déshydratation se poursuit lentement et à 350° le produit initial a perdu 8,5 % d'eau.

La grande différence de perte au feu à 350° et à 800° s'explique parfaitement : le ciment extra-blanc hydraté contenant une grande quantité de $\text{Ca}(\text{OH})^2$, celui-ci n'est pas encore dissocié à 350°.

2° Par la méthode statique (fig. 33).

En milieu sec, on constate par la courbe (courbe en trait continu, n° I) que la perte n'est que de 3,7 % car $\text{Ca}(\text{OH})^2$ reste intact, et il n'y a que le silicate qui se déshydrate pour donner $\text{SiO}^2.\text{CaO}.1\text{H}^2\text{O}$.

Dans des atmosphères de tensions égales ou supérieures à 2 mm. 24, le ciment fixe de l'eau avec grande facilité.

La courbe ressemble à celle obtenue pour $\text{SiO}^2.\text{CaO}.2\text{H}^2\text{O}$.

MÉTHODE CINÉMATIQUE DE M. GUICHARD

Déshydratation des ciments hydratés. — Tableau de mesures (fig. 32).

Ciment extra blanc Lafarge.

Températures.....	20°	31°	60°	72°	93°	105°	123°	143°	169°	194°	228°	251°	292°	350°
Gains ou pertes d'eau en % du poids initial.....	0	2	3	2,5	1	0,67	2,16	3,33	5,5	6	6,95	7,15	8	8,65
	<i>Gains</i>									<i>Pertes</i>				

Ciment naturel.

Températures.....	25°	54°	71°	76°	89°	100°	107°	114°	123°	135°	150°	166°	193°	214°	247°	350°
Gains ou pertes d'eau en % du poids initial.....	0	0,33	0,67	1,17	2,67	4,16	5	7	8,33	9,16	10	11,33	13,33	15	15,66	17,32
	<i>Gains</i>									<i>Pertes</i>						

Ciment portland (Roc)

Températures.....	20°	50°	70°	81°	88°	97°	106°	118°	138°	163°	180°	215°	233°	270°	290°	367°
Gains ou pertes d'eau en % du poids initial.....	0	0	0,67	2,66	4	6,32	8	10	11,65	13	15,3	16	16,3	17,64	18	19,32
										<i>Pertes</i>						

Ciment de laitier.

Températures.....	26°	50°	67°	77°	86°	98°	108°	115°	131°	144°	168°	192°	231°	304°	371°
Gains ou pertes d'eau en % du poids initial.....	0	0,67	0	1	2,83	4,33	6,16	7,16	8,2	9,5	10,82	12,31	13,8	16,14	17,5
	<i>Gains</i>			<i>Pertes</i>											

Ciment Supercilor.

Températures.....	25°	58°	74°	96°	101°	114°	122°	129°	145°	154°	166°	187°	207°	237°	280°	344°
Gains ou pertes d'eau en % du poids initial.....	0	0,98	1	0,67	2	6	8,64	10,63	13,6	14,05	16,11	18	19,6	21,26	22,93	24
	<i>Gains</i>									<i>Pertes</i>						

Ciment alumineux (Vicat fondu).

Températures.....	25°	54°	70°	80°	102°5	121°	137°	144°	160°5	177°	184°	204°	214°	232°	268°	303°	354°
Gains ou pertes d'eau % du poids initial...	0	0	0	0,66	4	6,64	10	11,3	13,27	16,26	16,59	19,24	20,24	21,6	23,89	27,20	29,86
	<i>Pertes</i>																

DESHYDRATATION DES CIMENTS HYDRATES

Méthode de M^r Guichard

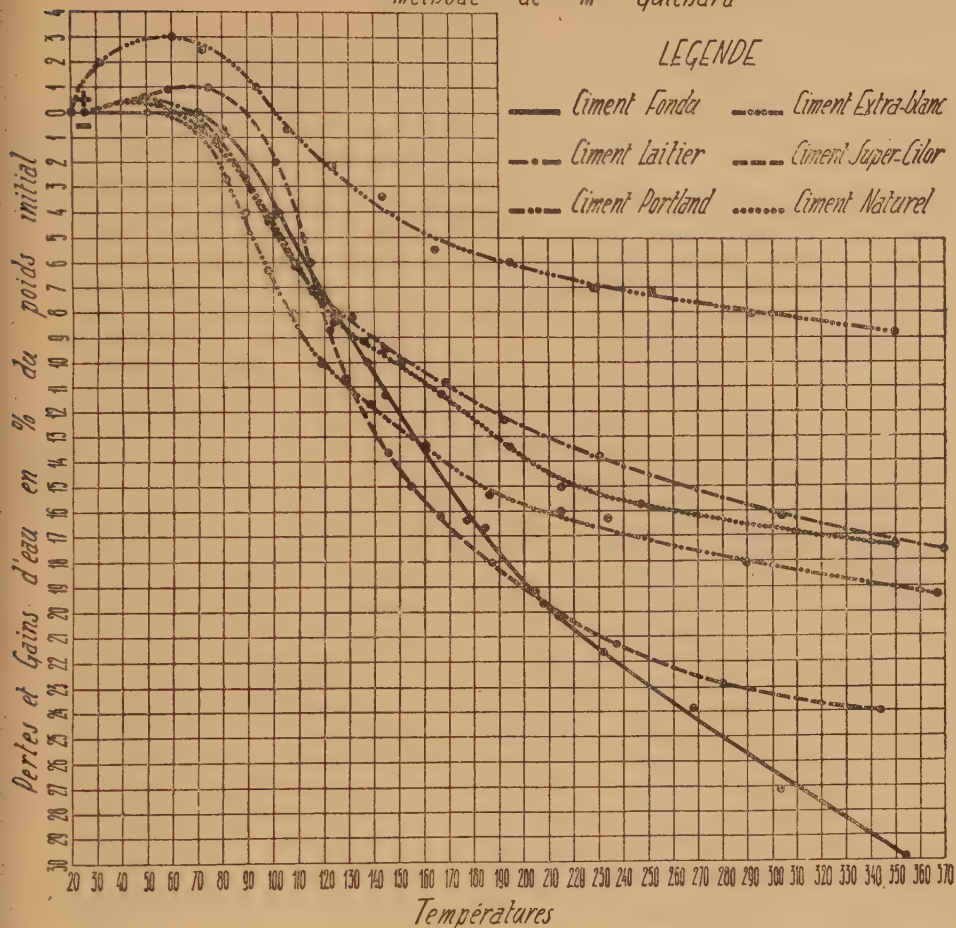


Fig. 32.

CIMENT EXTRA-BLANC LAFARGE

Méthode statique essais à 20°

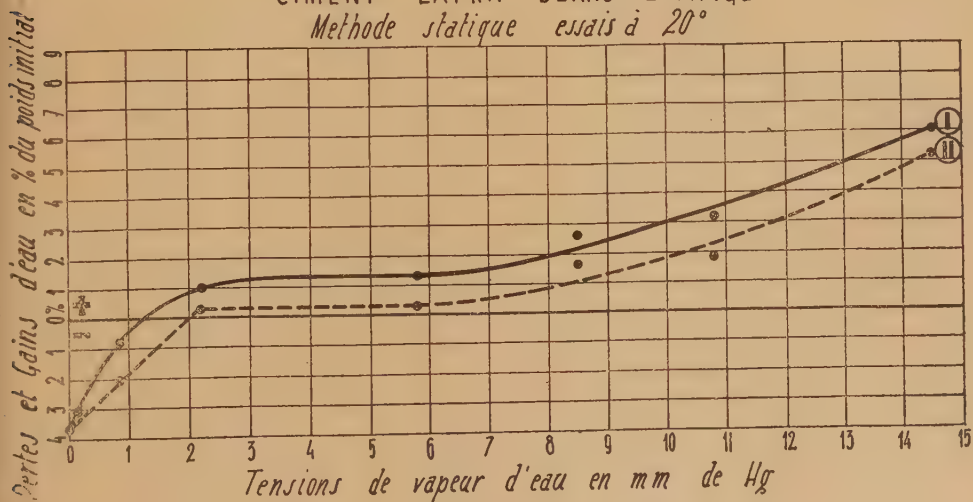


Fig. 33

MÉTHODE STATIQUE

Essais à 20°.

Etude des ciments hydratés.

Tableau de mesures

Tensions de vapeur d'eau en mm de Hg des différents milieux hygrométriques		14,5	10,8	8,5	5,8	2,2	0,85	0,15	milieu sec tension nulle
Ciment extra-blanc Lafarge (Fig. 33)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gains					Pertes		
		6	3,15	2,6	1,3	1	0,8	3,1	3,7
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Gains					Pertes		
		5,2	1,8	1,6	0,35	0,3	2,1	...	3,7
Ciment naturel (Fig. 34)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gain	Pertes						
		1,6	0	0,6	1,2	1,9	4,45	7,5	9,4
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Gain	Pertes						
		1,1	2	3,7	4,8	5,2	7,15	...	9,4
Ciment Portland Roc (Fig. 35)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gain	Pertes						
		0,2	1,6	3,15	5,7	6,5	8,05	11	12
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Pertes							
		0,7	4,5	5,7	6,7	7,6	9,2		12
Ciment de laitier (Fig. 36)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gain	Pertes						
		1,6	0	0,7	2	2,9	4,7	7,9	8,7
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Gain	Pertes						
		1,1	2,4	3,5	4,5	4,9	6,5	...	8,7
Ciment supercilior (Fig. 37)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gains					Pertes		
		7	2,8	1,2	0,3	1	4,6	13,35	14,6
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Gain	Pertes						
		5,6	5,3	6,5	8,6	9	11,6	...	14,6
Ciment fondu (Fig. 38)	Courbe I obtenue en partant du ciment hydraté.....	Gains					Pertes		
		3,2	1,6	1,3	0,7	0,1	2,15	7,8	11,7
	Courbe II obtenue en partant du ciment hydraté desséché sur P ₂ O ₅	Gains					Pertes		
		2	0,6	0,2	1,9	2,8	5,4	...	11,7

La courbe de réversibilité (courbe en trait discontinu, n° II) qui représente les équilibres obtenus en plaçant le ciment préalablement déshydraté sur P_2O_5 , dans les milieux de différentes tensions de vapeur d'eau, a la forme de celle du silicate monocalcique hydraté, quand on part de $SiO_2.CaO.1H_2O$.

**

CIMENT NATUREL (PORTE DE FRANCE)

Ce ciment contient moins de silice que le précédent, mais est moins pauvre en alumine; il renferme aussi un peu de sulfate de calcium. Au cours de la prise il se forme principalement :



et aussi un peu de :



et de



Au microscope, se distinguent des hexagones bien formés, d'aluminate de calcium.

La perte au feu du ciment hydraté à 800° est de 24,4 % de son poids initial.

Etude de l'hydratation.

1° *Par la méthode cinématique de M. Guichard (fig. 32).*

Au début, le ciment naturel hydraté fixe beaucoup moins d'eau que le ciment extra-blanc, puis la déshydratation devient assez rapide jusqu'aux environs de 130° .

A ce moment, il y a un changement de direction dans la courbe, avec diminution de sa pente; ce qui semble correspondre à celui observé lors de la déshydratation de $SiO_2.CaO.2H_2O$.

Vers $210-220^\circ$, à nouveau, un ralentissement paraît analogue

à celui enregistré dans la courbe de déshydratation de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

A 350° , la perte est de 17,3 %.

2° Par la méthode statique (fig. 34).

En milieu sec, la perte d'eau est de 9 %. Dans un milieu de tension égale à 14 mm. 5 le gain d'eau est plus faible que dans le cas du ciment extra-blanc.

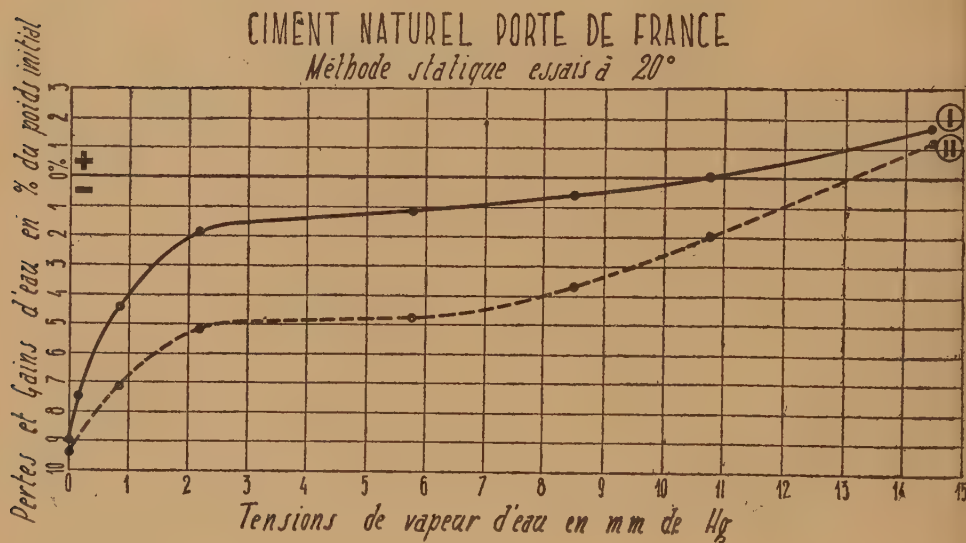


Fig. 34.

La courbe I ressemble à celle obtenue avec le silicate monocalcique hydraté, mais la partie de cette courbe, s'étendant à droite du point ayant pour abscisse une tension de vapeur d'eau de 2 mm. 24, a une pente très atténuée, par suite de la présence surtout, de l'aluminate tétracalcique et du sulfoaluminate de calcium hydraté.

La courbe II est celle de réversibilité.

*
**

CIMENT PORTLAND (Roc)

Ce ciment est constitué principalement par un silicate tri-

calciqne et de l'aluminate tricalcique anhydres.

Par hydratation, il y a donc formation de :



Au microscope, se distinguent de nombreuses parcelles d'hexagones d'hydroxyde de calcium d'assez grandes dimensions. La perte au feu du ciment hydraté à 800° est de 29 % de son poids initial.

Etude de l'hydratation.

1° *Par la méthode cinématique de M. Guichard (fig. 32).*

Comme dans le cas du ciment naturel, la courbe de déshydratation présente deux changements successifs de direction, l'un à 120°, l'autre vers 180°.

A 350°, la perte en eau est de 19,3 %.

2° *Par la méthode statique (fig. 35).*

Les deux courbes de déshydratation (I) et de réversibilité (II) trouvées par cette méthode ressemblent surtout à celles connues du silicate monocalcique hydraté.

**

CIMENT DE LAITIER

Ce ciment par hydratation donne :



Au microscope, se distinguent les hexagones d'aluminates de calcium.

La perte au feu du ciment hydraté, à 800° est de 25 % de son poids initial.

CIMENT PORTLAND ROC
Méthode statique essais à 20°

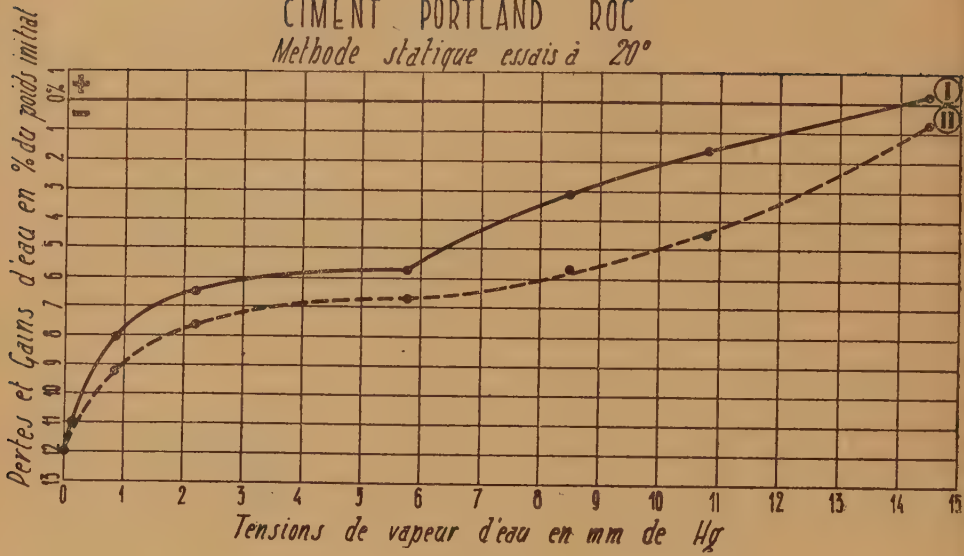


Fig. 35.

CIMENT DE LAITIER
Méthode statique essais à 20°

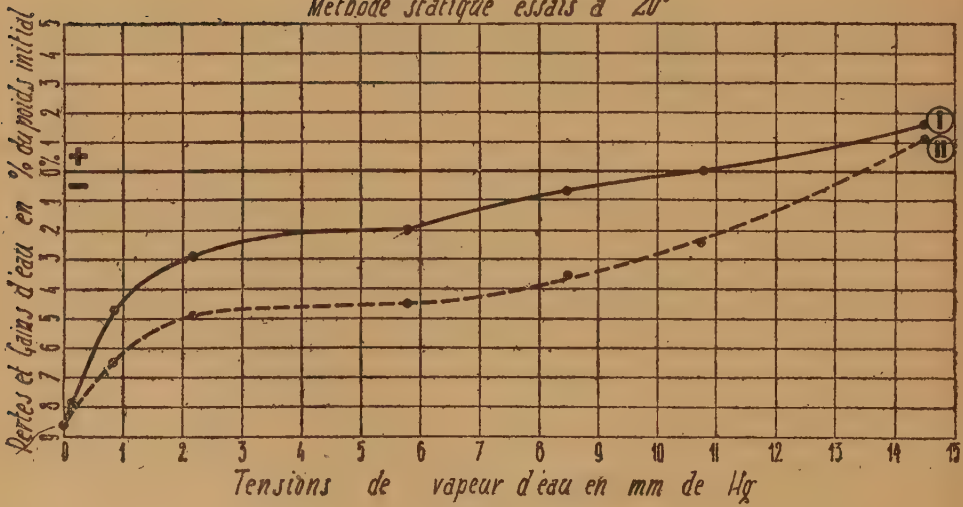


Fig. 36.

Etude de l'hydratation

*par les méthodes cinématique de M. Guichard (fig. 32)
et statique (fig. 36).*

Nous retrouvons des courbes semblables à celles du ciment portland et tout particulièrement à celle du ciment naturel. Ceci n'est pas surprenant, puisque ces ciments ont à peu près la même composition, sauf en ce qui concerne surtout, la proportion des oxydes de fer.

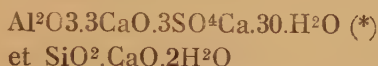
Nous observons une *coïncidence presque complète entre les courbes du ciment de laitier et du ciment naturel.*

*
**

CIMENT SUPERCILOR

Le supercilor est un ciment de laitier contenant une forte proportion de sulfate de calcium.

Il se forme ainsi par hydratation :



Nous avons vu que le sulfoaluminate de calcium hydraté cristallise en aiguilles qui s'enchevêtrent pour donner un précipité volumineux d'aspect gélatineux.

Nous avons retrouvé cette propriété dans le supercilor. En mettant ce ciment en suspension dans l'eau, le volume du solide augmente au fur et à mesure de la formation des aiguilles de sulfoaluminate visibles au microscope.

La perte au feu du supercilor hydraté à 800° est de 29 % de son poids initial.

Etude de l'hydratation.

1° *Par la méthode cinématique (fig. 32).*

Au début, la substance augmente de poids.

La déshydratation est assez rapide à partir de 85° et jus-

(*) M. Dupuy (59) s'est déjà préoccupé de la formation du sulfoaluminate de calcium hydraté dans les ciments sursulfatés.

qu'à 130°. En effet, jusqu'à cette température le silicate monocalcique et surtout le sulfoaluminate de calcium hydraté se dissocient facilement.

Vers 130°, le ralentissement provient de la présence du silicate monocalcique hydraté.

Au-dessus de cette température, la courbe prend un aspect tout à fait différent de celui rencontré dans l'étude des autres ciments. La cause en est due essentiellement à la présence du sulfoaluminate de calcium hydraté.

Nous avons vu, en chauffant à température croissante :



qu'il y avait un changement de direction de la courbe de déshydratation vers 150°.

A partir de 140°, jusqu'à 350°, l'aspect de la courbe du super-cilor est tout à fait identique à celui de la courbe du sulfoaluminate.

A 350° la perte d'eau est de 24 %.

2° *Par la méthode statique* (fig. 37).

En milieu sec, la perte d'eau est presque de 15 % du poids initial (courbe I). C'est la plus grande perte obtenue dans ces conditions parmi tous les ciments hydratés.

Ce phénomène est encore dû à :



qui perd sous vide, en présence de P^2O^5 : $23,5\text{H}^2\text{O}$.

C'est aussi à cause de ce sel double, que dans un milieu de tension de vapeur d'eau égale à 2 mm. 24 la perte n'est que de 1 %.

Dans les milieux de tensions supérieures à 5 mm. 8 la présence du silicate monocalcique hydraté fait que la substance fixe une quantité d'eau appréciable.

La forme de la courbe de réversibilité (courbe II) subit l'influence de $\text{SiO}^2.\text{CaO}.n\text{H}^2\text{O}$; cependant la grande différence d'ordonnées avec la courbe primitive, pour une même valeur d'abscisse, est due à : $\text{Al}^2\text{O}^3.3\text{CaO}.3\text{SO}^4\text{Ca}.n\text{H}^2\text{O}$.

CIMENT SUPER CILOR
Méthode statique essais à 20°

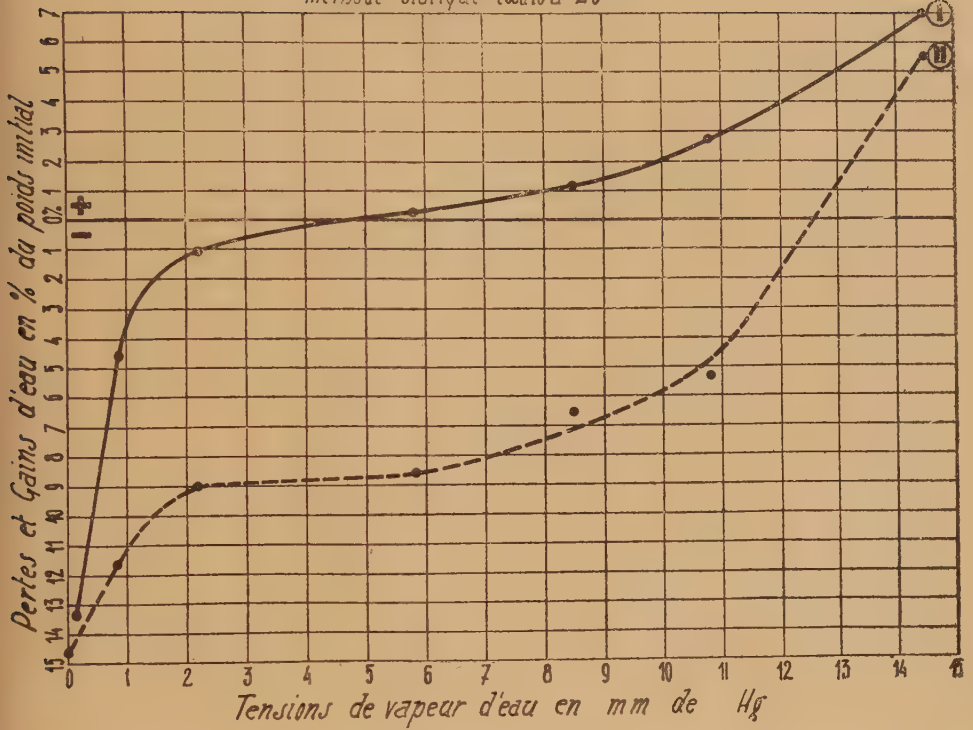


Fig. 37.

**

CIMENT ALUMINEUX (VICAT) FONDU

Ce ciment est très alumineux et donne par hydratation :



et surtout



La perte au feu, à 800°, du ciment hydraté est de 37,7 % de son poids initial.

Etude de l'hydratation.

1° Par la méthode cinématique de M. Guichard (fig. 32).

La courbe ne présente pas d'accidents particuliers.

A 350° la perte d'eau est de 30 %.

Remarque. — Le ciment hydraté examiné devait être certainement insuffisamment séché sur le chlorure de calcium anhydre, puisque renfermant de l'aluminate bicalcique hydraté, il aurait dû augmenter de poids au début de l'expérience.

2° Par la méthode statique (fig. 38).

CIMENT ALUMINEUX (FONDU)

Méthode statique essais à 20°

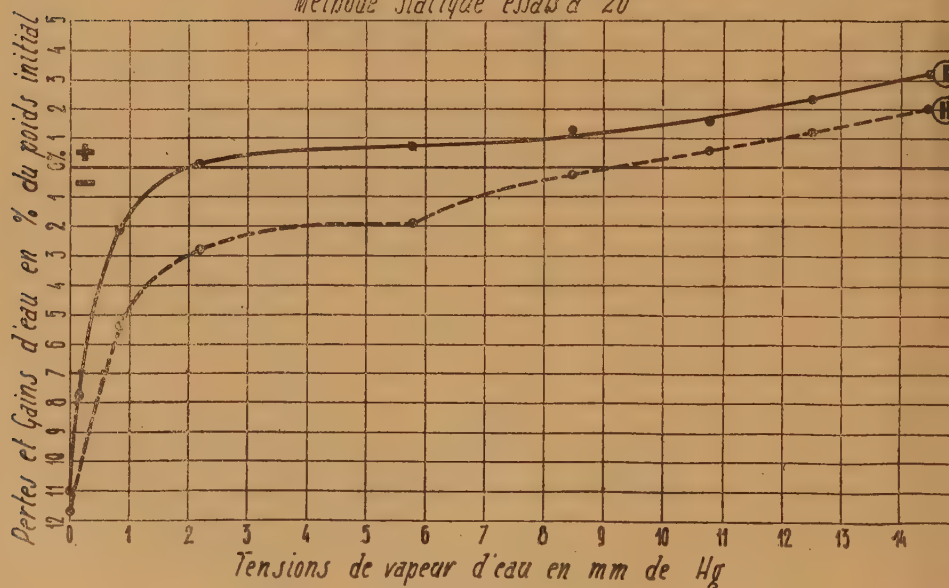


Fig. 38.

Il n'y a pas, dans les deux courbes I et II une ressemblance parfaite avec ce qui a été obtenu pour l'aluminate bicalcique hydraté.

Cette anomalie s'explique, en remarquant, que le ciment

alumineux anhydre employé contenait une forte proportion d'alumine : environ 50 %.

Ainsi, dans le ciment hydraté, la présence de $\text{Al}^2\text{O}^3.n\text{H}^2\text{O}$ doit masquer probablement, en partie, dans cette méthode, les phénomènes dus à la présence de : $\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}.n\text{H}^2\text{O}$.

Remarque générale. — Ces observations, ci-dessus, sur les divers ciments hydratés ne manquent pas d'intérêt du point de vue pratique, malgré les indécisions qu'à *priori*, nous soupçonnions.

Nous ne pensions pas, d'ailleurs, mettre au point d'une façon parfaite cette étude fort complexe, qui demande à être reprise et poursuivie.

CHAPITRE VII

ETUDE DES DIAGRAMMES AUX RAYONS X DES ALUMINATES ET SELS DOUBLES DE CALCIUM HYDRATES

Nous avons vu, au cours des déshydratations ou hydratations des sels examinés, que l'aspect au microscope ne changeait pas notablement; comme nous l'avions laissé pressentir au début de notre étude, nous avons obtenu encore plus de précision sur les structures cristallines en comparant les diagrammes aux rayons X, réalisés par la méthode Debye, des hydrates d'une même substance (fig. 39 et 40).

Nous avons placé à côté des divers spectres réalisés, celui de CO_3Ca , afin de bien montrer que les raies observées n'étaient pas celles du produit carbonaté.

Pour l'aluminate tétracalcique hydraté, nous avons les spectres des hydrates à 11-8 et $6\text{H}_2\text{O}$.

Nous retrouvons dans les diagrammes des hydrates à 6 et $8\text{H}_2\text{O}$, les mêmes raies ou bandes de celui de l'hydrate initial à $11\text{H}_2\text{O}$.

Ainsi, en déshydratant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le réseau cristallin ne change pas.

Avec *l'aluminate tricalcique cubique*: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nous avons un spectre nettement différent des précédents.

Le diagramme de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ est malheureusement très flou, cependant il semble n'être pas celui de l'hydrate supérieur.

Les diagrammes des hydrates à 7 et $6\text{H}_2\text{O}$ de *l'aluminate*

DIAGRAMMES AUX RAYONS X



DIAGRAMMES AUX RAYONS X

Hydrates de

l'aluminate tricalcique cubique

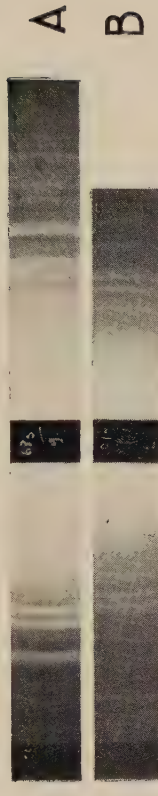


A $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$

B $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 15H_2O$

Hydrates du

sulfodaluminate de calcium

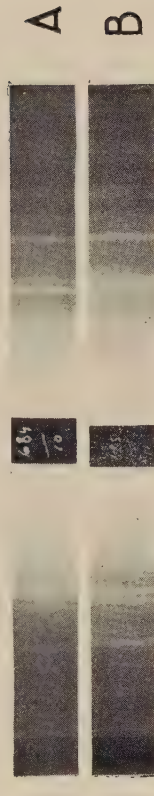


A $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 3SO_4Ca \cdot 30H_2O$

B $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 3SO_4Ca \cdot 8H_2O$

Hydrates du

chloroaluminate de calcium



A $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$

B $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$

bicalcique hydraté, bien que peu nets, sont semblables. R. Salmoni (4) qui a fait des recherches sur ce sel, en a déjà publié, dans une note parue après nos deux premières communications à l'Académie des sciences (65).

Nous avons trouvé, comme cet auteur les hydrates à 9-7 et $5\text{H}_2\text{O}$ et nous avons constaté comme lui que leurs spectres étaient identiques.

Ces faits sont en accord avec nos observations au microscope, où nous avons remarqué que les cristaux hexagonaux de l'aluminate restaient intacts malgré le traitement par la chaleur ou encore par séjour prolongé dans des atmosphères de diverses tensions de vapeur d'eau.

Le sulfoaluminate de calcium hydraté: $\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{CaO}.3\text{SO}_4\text{Ca}.30\text{H}_2\text{O}$ présente des raies et des bandes très nettes; elles ne coïncident pas avec celles obtenues pour les aluminates, ce qui prouve le caractère bien défini de ce composé.

Le diagramme de l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$, peu net, semble différent du précédent.

Pour le chloroaluminate de calcium hydraté nous avons les spectres des hydrates à $10\text{H}_2\text{O}$ et $6\text{H}_2\text{O}$, nous constatons, sans hésitation que les deux diagrammes sont superposables. La structure cristalline de ces deux hydrates est bien la même, ce qui est en accord avec nos observations sur le caractère zéolitique de ce sel.

Le diagramme de l'hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$ était flou.

Il est curieux de constater que pour les hydrates inférieurs de tous les aluminates et qui, à notre avis, renferment de l'eau de constitution, nous n'avons pu obtenir des photographies satisfaisantes.

CONCLUSIONS

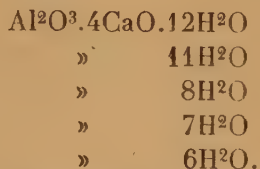
Au cours de ce travail, nous avons reconnu, par la méthode de déshydratation cinématique de M. Guichard, l'existence de plusieurs hydrates d'aluminates, de sels doubles et du silicate monocalcique.

La méthode statique et la deuxième méthode cinématique que nous avons également fait intervenir ont confirmé tous les résultats acquis et même révélé, au surplus, d'autres hydrates que la première méthode n'avait pas décelés.

Pour tous ces composés, une partie de l'eau est généralement éliminée avec une assez grande facilité, tandis qu'une autre partie reste fixée assez fortement, à tel point, que parfois une température de 150° à 200°, ou la présence de SO^4H^2 ou P^2O^5 , à la température ordinaire, voire même à 80°, ne sont point capables de chasser cette eau restante.

En outre, certains de ces hydrates, en milieu humide, fixent de l'eau avec une grande avidité.

C'est ainsi, que pour l'aluminate tétracalcique, les procédés employés nous laissent présumer l'existence des hydrates suivants :

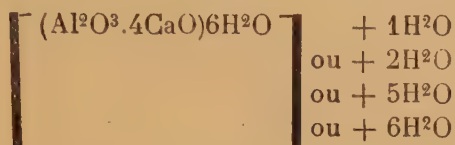


Cette multiplicité des hydrates de degré supérieur à $6\text{H}^2\text{O}$ est remarquable.

L'examen aux rayons X desdits prouve qu'il y a identité de la structure cristalline entre les hydrates à 11-8 et $6\text{H}^2\text{O}$.

Toutes ces observations se trouvent, à notre avis, interpré-

tées dans la formule générale des hydrates de l'aluminate tétracalcique :



où 6 molécules d'eau sont solidaires du groupement $\text{Al}^2\text{O}^3.4\text{CaO}$ et entrent ainsi dans la constitution de la matière, tandis que les autres molécules d'eau plus mobiles, — celles placées en dehors des crochets, — sont assimilables au moins, en partie, à de l'eau zéolitique.

Ne semble-t-il pas surprenant, *a priori*, que dans l'eau zéolitique apparaissent, cependant des hydrates définis?

Non, car Beutell et Blaschke (60) ont observé, il y a plusieurs années, des discontinuités dans la courbe de réhydratation de zéolites bien connues : telles la mésotype et la chabasie, ce qui a permis, à ces auteurs, d'admettre l'existence d'hydrates définis respectivement au nombre de 4 pour l'une et 10 pour l'autre.

Hey (61), contrôlant les résultats de Beutell et Blaschke a prouvé que ces discontinuités ne correspondaient pas à un équilibre véritable, mais indiquaient seulement une diminution de vitesse d'hydratation avec « *une stabilité plus grande du cristal quand son motif renfermait un nombre entier d' H^2O* ».

Récemment Wyart (62), étudiant la structure de la chabasie dont la maille contient $12\text{H}^2\text{O}$ zéolitiques, a reconnu, par une étude cristallographique approfondie, que chaque maille renfermait « *de grandes cavités communiquant avec de larges canaux parallèles à un axe de symétrie* » ; et que, dans ces cavités, se plaçaient les molécules d'eau : $6\text{H}^2\text{O}$, exactement, dans de certaines positions homologues entre elles, et les autres $6\text{H}^2\text{O}$, dans d'autres positions également homologues entre elles.

Les $12\text{H}^2\text{O}$ « *n'auraient donc pas tous des rôles absolument identiques* » et cependant les diagrammes aux rayons X,

sont semblables, malgré une déshydratation plus ou moins avancée du cristal.

Ainsi donc, il ne paraît pas étonnant, en tenant compte de toutes ces considérations sur les zéolites, de trouver dans l'aluminate tétracalcique des *pseudo-hydrates* à 7-8 et 11H²O, dont une partie est zéolitique.

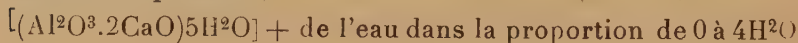
Entre les deux limites 6 et 11H²O, l'eau, en effet, a un caractère zéolitique. Les diagrammes aux rayons X confirment cette hypothèse (*).

De même, que pour l'aluminate tétracalcique hydraté nous pouvons écrire, comme suit :

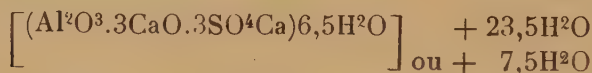
— l'aluminate tricalcique cubique :



— l'aluminate bicalcique dont les propriétés zéolitiques sont remarquables :



— le sulfoaluminate de calcium :



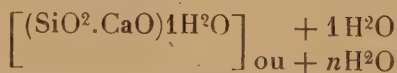
— le chromoaluminate de calcium pourrait être représenté par le même schéma;

— le chloroaluminate de calcium :



— le bromoaluminate de calcium pourrait être représenté par le même schéma;

— le silicate de calcium :

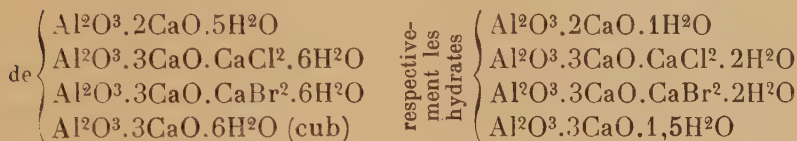


La partie entre crochets, bien que renfermant de l'eau, peut être considérée comme un anhydride des pseudo-hydrates de degrés supérieurs.

(*) La discontinuité enregistrée sur la courbe de déshydratation obtenue par la méthode de M. Guichard pour une teneur d'eau de 11H²O indique le commencement du départ de l'eau zéolitique ; le pseudo-hydrate à 12,33H²O n'est autre que celui à 11H²O renfermant de l'eau d'adsorption parce qu'insuffisamment séché sur du chlorure de calcium anhydre.

En décomposant cette partie entre crochets, des hydrates, qui ont une très faible tension de vapeur et qui semblent renfermer de l'eau de constitution, sont obtenus.

Nous avons préparé ainsi à partir :

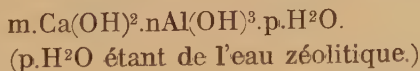


Nos résultats sont à rapprocher de ceux de Forsen (2), Mylius (3) et Erculisse (63) d'une part et Brandenberger (64) d'autre part. Forsen et Mylius concluent à l'existence de différents hydrates, dont quelques-uns concordent avec les nôtres.

Forsen a aussi édifié une théorie sur la constitution de ces différents composés, dans laquelle il donne aux aluminates, sels doubles, et silicate de calcium, des formules complexes permettant d'expliquer l'existence possible d'hydrates de plus ou moins grandes stabilités.

Récemment Erculisse, bien que n'étant pas complètement d'accord avec Forsen, a montré que la théorie de Werner était applicable aux sels hydratés des ciments.

Cependant Brandenberger a admis que les cristaux d'aluminates et sels doubles de calcium hydratés hexagonaux étaient formés de couches superposées d'hydroxyde d'aluminium et d'hydroxyde de calcium. Il leur a donné la formule générale :



Cet auteur a écrit ainsi la formule de l'aluminate bicalcique hydraté :



Elle est en accord avec nos résultats, car si nous la transformons en :



et en $[\text{Al}^2\text{O}^3.2\text{CaO}.5\text{H}^2\text{O}] 2,6\text{H}^2\text{O}$ (2,6H²O : eau zéolitique), nous trouvons une formule que nous avons citée précédemment.

L'existence que nous avons déjà reconnue, de 5 molécules d'eau de constitution se trouve donc certifiée par Brandenberger, qui a montré, comme on peut s'en rendre compte, par les formules écrites ci-dessus, qu'elles appartaient à la constitution des deux hydroxydes d'aluminium et de calcium; les $2,6\text{H}_2\text{O}$ en excès dans l'aluminate étant de l'eau zéolitique.

Il est curieux de constater, que pour les autres aluminates de calcium hydratés, nos conclusions sont généralement en accord avec les idées émises par cet auteur (*).

Cependant, le nombre de molécules d'eau de constitution, que renferment les sels hydratés des ciments est presque toujours égal au nombre de molécules d'eau libérées par l'action théorique de *l'acide aluminique* sur *l'hydroxyde de calcium*.

Or, il existe une vieille théorie de Wyrouboff, d'après laquelle dans un sel parfait, l'intégralité des molécules de l'acide et de la base serait respectée, ce qui fait admettre l'existence de composés définis.

*
**

En tout cas, il semble bien établi, d'après tout ce qui vient d'être exposé, que les aluminates, les sels doubles et le silicate de calcium hydratés, qui presque tous, d'ailleurs cristallisent dans le système hexagonal comme l'hydroxyde de calcium, présentent un caractère zéolitique très net, ce qui confirme les hypothèses avancées par Lafuma (1) dans son étude sur les zéolites et les liants hydrauliques.

*
**

Et précisément, nous avons constaté, à cet égard que nos méthodes de déshydratation ou d'hydratation cinématique ou statique appliquées aux ciments hydratés, permettent d'en-

(*) La recherche de la plupart des hydrates publiés au cours de ce travail a été relatée en leur temps dans nos communications à l'Académie des Sciences (65) avant la parution du mémoire de Brandenberger.

trevoir une analogie avec les corps purs précédemment expérimentés.

La recherche des hydrates des aluminates et silicate de calcium a donc, en sus de la théorie chimique pure, une importance toute particulière dans l'étude de la stabilité des ciments divers, soit à différentes températures, soit dans des milieux plus ou moins humides.

En effet, lorsqu'on chauffe un ciment durci, il ne doit pas présenter de détérioration, pendant l'expulsion de l'eau zéolitique : le réseau cristallin ne change pas durant ce phénomène.

Ceci explique, d'une part, la raison pour laquelle la déshydratation, qui accompagne le chauffage de certains ciments alumineux, résistant à la chaleur, ne détruit pas la ténacité résultant de l'hydratation qui conditionne la prise.

La déshydratation thermique de l'aluminate bicalcique hydraté, constituant principal, de ce ciment durci à froid, se fait dans un certain intervalle de température, sans aucune modification des cristaux, qui conservent ainsi leur cohésion.

D'autre part, l'état hygrométrique d'un milieu ne peut pas avoir d'influence sur la stabilité d'un ciment durci.

Nous avons vu, en effet, quelle que soit la tension de vapeur d'eau du milieu ambiant à 20° ou 80°, que l'eau fixée ou émise par un aluminate ou un silicate de calcium hydraté, était toujours de l'eau zéolitique. Ces phénomènes se produisent sans changement du réseau cristallin.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. LAFUMA. — *Rev. des Mat. de const.*, 1, 45, 485 (1931).
2. FORSEN. — *Zement*, 22, 73, 87, 100 (1933).
3. MYLIUS. — Über die Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze
Akademische Abhandlung im *Druck Acta Acad. Aboensis math phys-*
sic, 7, Nr 3, 1, 147 (1933).
4. SALMONI. — *Gaz. Chim. ital.*, 64, X, 719 (1934, XII).
5. FREYSSINET. — Révolution dans la technique des bétons. Paris (Eyrolles)
(1936).
6. ARKEL ET FRITZIUS. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 50, 1035 (1931).
7. GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 37, 62, 251, 381 (1925) et 39, 1113 (1926).
8. VALLET. — Dip. d'Et. sup. Paris (1928).
9. VALLET. — Thèse, Paris (1936).
10. HACKSPILL ET KIEFFER. — *Ann. Chim.* 14, 271 (1930).
11. GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.*, 37, 381 (1925).
12. STEMPFEL. — Thèse, Strasbourg U, N° 57.
13. KNAPP. — *Polyt. J. Dingl.*, 211, 461 (1874).
14. RICHTER ET JUNKER. — *Polyt. J. Dingl.*, 212, 339 (1874).
15. VAN BEMMELN. — *Z. anorg. Chem.*, 5, 468 (1894).
16. LESCEUR. — *C. R.* 102, 1466 (1886) et 103, 1260 (1886).
17. MAGNIER DE LA SOURCE. — *C. R.* 83, 899 (1876).
18. DUBRISAY ET LEFOL. — *C. R.* 203, 248 (1936).
19. LE CHATELIER. — Thèse, Paris (1887) et 2^e édit. Paris Dunod, 57 (1904).
20. KÜHL. — *Zement* 13, 362 (1924).
21. LAFUMA. — Thèse, Paris (1925).
22. LANSING S. WELLS. — *Bur. of Standard J. Research*, 951 (1928).
23. ALLEN ET ROGERS. — *Am. Chem. J.* 24, 304 (1900).
24. PUCKALL. — *Silicat. Z.* 4, 72 (1914) et 5, 95 (1914).
25. THORVALDSON ET GRACE. — *Canad. J. Research*. 1, 36, (1929).
26. EITEL. — *Zement*. 19, 394 (1930).
27. TRAVERS ET SEHNOUTKA. — *Ann. Chim.*, 10, 13, 284 (1930).
28. DUBRISAY ET LAFUMA. — *Rev. des mat. de const.*, Octobre (1933).
29. NORTH. — Thèse Paris (1905).
30. MARTIN. — *Monit. Scient.*, 5, 225 (1915).
31. ASSARSON. — *Z. anorg. Chem.*, 200, 385 (1931) et 205, 335 (1932).
32. KOYANAGI. — *Zement*, 19, 866 (1930) et 22, 129 (1932).
33. CANDLOT. — Ciments et chaux hydrauliques, 331.
34. MICHAELIS. — *Bull. Soc. Ind. Nat.*, 819 (1897).
35. DEVAL. — *Bull. Soc. Ind. Nat.*, 2, 96 et 789 (1901).
36. BIED. — *Ann. Ponts et Chaus.* (1902).

37. REBUFFAT. — *Gazz. Chim. Ital.* 32, 158 (1902).
 38. KLEIN ET PHILIPPS. — *Bur. of Stand. pap.*, 43 (1914).
 39. MARTIN. — V^e Congrès Chim. appl. 507 (1926).
 40. LERCH, ASHTON ET BOGUE. — *Bur. of Stand. pap.* 54, 719 (1929).
 41. TRAVERS ET SEHNOUTKA. — *Ann. Chim.* (10), 13, 324 (1930).
 42. FORET. — Thèse, Paris (1935).
 43. FRIEDEL. — *Bull. Soc. Franc. minéral*, 20, 122 (1897).
 44. POIRSON. — *Le Ciment* 6, 108 (1910).
 45. TRAVERS ET SEHNOUTKA. — *Ann. Chim.* (10) 13, 317 (1930).
 46. LE CHATELIER. — Thèse, Paris (1887) et 2^e édit. Paris, Dunod, 52 et 71 (1904).
 47. THORVALDSON ET VIGFUSSON. — *Trans. Roy. Canada* (3), 22, 423 (1928).
 48. KOYANAGI. — *Zement*, 22, 703 (1933).
 49. REBUFFAT. — *Gazz. Chim. Ital.* 28 (11) (1898) et *Monit. Scient.*, (4), 13, 277 (1899).
 50. KUHL. — *Cement et Cement Manufacture* 4, 56 (1931).
 51. KUHL ET MANN. — *Tonind Ztg.* 58, 862 (1934).
 52. FLINT ET WELLS. — *Bur. of Stand. J. Research* (12), 751 (1934).
 53. BOGUE ET LERCH. — *Ind. Eng. Chemistry* (26), 837 (1934).
 54. NACKEN. — *Zement* (24) 183 et 214 (1935).
 55. KEEVIL ET THORVALDSON. — *Can. J. Research* (14), 20 (1936).
 56. JOLIBOIS ET CHASSEVENT. — *C. R.* 188, 452 (1929).
 57. CHASSEVENT. — *Zement*, 237, 1934 et 14^e Congrès de Chim. Ind. (1934).
 58. JOLIBOIS ET LEFÈVRE. — *C. R.* 176, 1317 (1923) et *C. R.* 176, 1476 (1923).
 59. DUPUY. — IX^e Cong. Chim. pure et appliq. (1934).
 60. BEUTELL ET BLASCHKE. — *Cent. Min.* p. 4, 412, 195 (1915).
 61. HEY. — *Min. Mag.* vol. 22, n^o 131, p. 422.
 62. WYART. — Thèse, Paris (1933).
 63. ERCULISSE. — Conf. Act. Scient. Cons. Arts et Métiers (9 et 10 Décembre 1936).
 64. BRANDENBERGER. — *Schweizer Archiv. für Angew. Wissen und Tech.* (Fév. 1936).
 65. LEFOL. — *C. R.* 197, 919 (1933).
— 198, 1858 (1934).
— 199, 1412 (1934).
— 201, 669 (1935).
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I. — Dispositifs expérimentaux.....	8
CHAPITRE II. — Recherche des hydrates des aluminates de calcium.....	28
CHAPITRE III. — Recherche des hydrates des combinaisons, du sulfate de calcium, et du chlorure de calcium avec les aluminates de calcium.....	46
CHAPITRE IV. — Recherche des hydrates du silicate monocalcique.....	59
CHAPITRE V. — Recherche des hydrates du sulfate de calcium.	66
CHAPITRE VI. — Application à la chimie des ciments.....	74
CHAPITRE VII. — Etude des diagrammes aux rayons X des aluminates et sels doubles de calcium hydratés.....	88
CONCLUSIONS.....	90

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des tensions de vapeur
des hydrates et des solutions

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 22 Mars 1937

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

